

# 電氣爐銑中のマンガンの還元機構

向山 幹夫\*

## 第1章 緒言

マンガンは銑又は鋼にとりて常に重要な成分である。之は  $Mn$  が銑又は鋼に入る時は其の濃度に應じて其等の諸性質\*を著しく支配するからである。従つて製銑又は製鋼に際しては其の製品中の  $Mn$  の濃度が重要な問題の一つとなるのである。

此の  $Mn$  が銑中に入る場合を考察するに次の如くである。即ち熔滓中の  $MnO$  が還元されて  $Mn$  となり、之が共存する熔銑中に溶解するのである。換言すれば電氣爐に於ては熔滓、熔銑、炭素及び一酸化炭素間に  $Mn$  の還元反応が起る。而して之等諸成分は十分長時間相接觸するを以て其の反応は平衡に到達するものと考へられる。然らば銑の組成(主として炭素、珪素及  $Mn$  の濃度)は此の平衡に依つて定まる事となる。

此の  $Mn$  の還元に関しては理論的研究\*\*の見る可きものが殆んどない。著者は之を明かにする爲に種々なる酸性度の熔滓で酸化  $Mn$  の濃度を種々變更して熔滓、熔銑、炭素及び一酸化炭素間の平衡を明かにし其の平衡値を實驗的に定めた。以下之に就いて略述する。

\* 日本電氣工業會社

\*\*  $Mn$  が銑中に入れば其の黒鉛化に著しい影響がある。又鋼に入れば或は硬度を増し或は強度に大きな變化を生ずる等である。

\*\*\* 製鋼作業に際しては熔鋼、熔滓間に次式に示す  $Mn$  の還元反応が起る。 $FeO + Mn \rightleftharpoons MnO + Fe$  此の反應の平衡に就いては理論的研究<sup>1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8)</sup>の見る可きものが多い。然し之等は熔鋼中に殆ど炭素なき場合を論ぜるもので固體炭素あつて四相が共存する場合に就いてではない。

1) 向山: 鐵と鋼 第18年 第10號

2) E. Mauer & W. Bischof: Arch. Eisenhüttenwesens 6. (1932) 549.

3) W. Kring & W. Schackmann: Zeit. anorg. Chem. 206 (1932) 337.

4) 大石: 鐵と鋼 15 (1926) 453.

5) P. Bardenhauer: Stahl u. Eisen 53 (1933) 489.

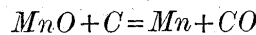
6) C. Schwarz & E. Schroeder: Arch. Eisenhüttenwesens 7 (1933) 165.

7) E. Mauer & W. Bischof: Zeit. anorg. Chem. 157. (1931) 285.

8) G. Tamman & W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenwesens 5 (1931) 75.

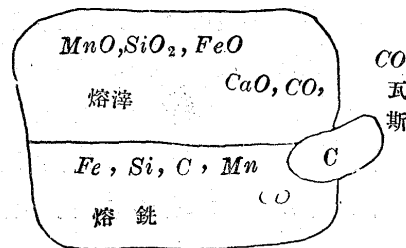
## 第2章 本研究の理論的考察

熔銑、熔滓及び固體炭素は電氣爐内にて相接觸しつゝ電流のために長時間加熱される。従つて之等の間に生ずる諸種の還元反應は其の平衡に達するものと考へるのが至當である。今  $Mn$  の還元反應\*\*\*を見るに熔滓中の  $MnO$  が炭素に依つて還元されて  $Mn$  となり之が共存する熔銑中に溶解するものである。



此の  $Mn$  の還元反應は第1圖に示す如く熔銑、熔滓の

第1圖 製銑反應圖



2液相、炭素の1固相及び一酸化炭素の1氣相の4相間に行はれる。此内の熔銑は鐵を主體として  $Mn$ 、 $Si$  及び  $C$  の主なる溶媒である。

熔滓は珪酸鹽(珪酸石灰鹽)を主體とし  $MnO$  と珪酸との主なる溶媒である。

先づ上記の反應の平衡を明かにする爲めに此の反應系の自由度を吟味して見やう。此の系で反應に與かる相には前記の4相があつて此の4相間に  $Mn$  の還元反應の平衡が成立する。此の平衡を支配する變數は溫度、氣相の壓力及び各成分の濃度である。

諸成分の濃度を見るに炭素と一酸化炭素には各固相及氣相に1つづゝ又2液相内に1つづゝありて合計6つある。次に  $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Si$  及び  $Ca$  の4成分に就いて見るに其の氧化物  $FeO$ 、 $MnO$ 、 $SiO_2$  及び  $CaO$  と共に2液相内に於ける濃度數合計16ある。故に全體の未知變數は壓、溫度の2つを合せて24となる。更に此の系に於ける既知の

\*\*\* 熔銑爐に於ける  $Mn$  の還元反應を論じたヴェスト<sup>9)</sup>の所說に従へば之は製鋼爐に於ける場合と同様に取扱ひ得るものとして居る。然し固體炭素の存在に於ては  $FeO + Mn \rightleftharpoons Mn + FeO$  なる反應は起らない。従つて電氣爐の如く4相共存の場合は著者の考へに従ふ可きものと信ずる。

9) F. Wüst & H. H. Mayer: Stahl u. Eisen 52(1932)93.

関係を見るに之には状態の平衡が4つある、分配平衡には先づ炭素とCOとが2液相と固相及び2液相と気相間にて4つある。次にFe, Mn, Si及びCaと之等の酸化物とは2液相間に各1つづゝ合計8つあるわけである。又化学反応\*\*\*\*が4つある事は明かであるから既知の関係は合計20となる。之と全變數との差は4となり此の系に於ては未知變數が4つ残る事になる。之は此の系の自由度が4つある事即ち4變系であることを示すものである。

今此の4變系なる事を製銑反應の平衡について具體的に考察すれば次の通りである。即ち此の反應の自由度を支配するものは(1)温度T、(2)氣相の壓力P、(3)熔滓の酸性度SiO<sub>2</sub>%と(4)MnOの濃度MnO%及び(5)熔銑の組成Mn, C, Si.%である。それで上の内孰れか3つを定めても尙残りの2つを自由に關係的に變更し得る事を示すのである。換言すれば此の(1)~(5)の内の4つを定めて始めて5つ共定する事を示すのである。例へばPとTと熔滓中のSiO<sub>2</sub>%とを定むるも熔滓内のMnOの濃度を定めなければ銑中のMn, C, 及Siの値は定まらないわけである。

著者はCOの壓を一定して熔滓、熔銑C及びCO間に生ずるMnの還元反應の平衡を研究して其の平衡値を定め之を次章に記述する。

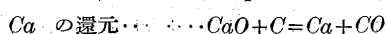
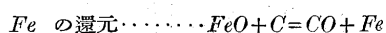
### 第3章 實 驗

第1節 熔滓の酸性度相異なる場合の平衡の觀測 實驗の方法。第1表に示す諸試料を採り適當なる割合にて混合物を作り之を黒鉛坩堝に裝填し、電氣爐内で一定少量のCOを送りながら熔融した。所定温度で一定時間保持した後直ちに爐より取り出して冷却した。冷却後銑と熔滓とを分離

第1表 諸試料組成表

名 稱	化學組成%					
	C	Mn	Si	P	S	
銑	3.53	0.10	0.14	0.008	0.02	
熔 劑	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
石 灰 石	0.13	0.51	53.16	0.21	0.01	0.53
珪 石	99.15	0.03	0.05	—	0.01	0.38
鐵 鑛	1.26	97.53	0.33	—	0.06	0.63
	固定炭素	灰分	揮發分	水分		
木 炭	88.53	1.26	4.03	4.40		

\*\*\*\* 此の系の化學反應は次の如くに考へられる。



して之等の一部を採り分析して其の組成を定め又銑の一部を採りて顯微鏡試験に供した。

加熱裝置。白金抵抗線電氣爐を用ゐた。(本誌、第18巻第10號参照)。

温度測定。白金—白金ロヂウム熱電對に依つた。

CO。 CO<sub>2</sub>を灼熱せる木炭にて還元しCOとしたる後よく洗淨した。

分析法。CとSiとは日本標準規格によりMnはボルハーダ法に依つた。

實驗結果。熔滓の酸性度を變じて諸温度で實驗して得た結果は第2~6表の通りであつて、第2~3圖は其の一部を圖示したものである。之等に依つて次の事項を知る事が出来る。

- (イ) 温度と銑中のMnの濃度との關係は温度高い程銑中のMnの濃度は大きくなる。 . . . . . (1)
- (ロ) 加熱時間と銑中のMnの濃度との關係は加熱時間が短い間は時間と共にMnの濃度は増加する。然し2時間後は略一定の値となる。 . . . . . (2)
- (ハ) 熔滓の酸性度と銑中のMnの濃度との關係は熔滓の酸性度が大きい程同一温度同一時間でMnの濃度は小となる。 . . . . . (3)

第2表 熔滓の酸性度と温度と加熱時間と銑の組成との關係表(1)

裝填比(g) 珪石 4.5 石灰石 4.15 礬土 0.8 鐵鑛 0.5 二酸化  
 滿庵 1.0 木炭 1.0 銑 1.0  
 熔滓の豫定組成 SiO<sub>2</sub> 57.90% CaO 26.95% MnO 2.57%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.25% FeO 2.57%  
 鐵の豫定組成 C 3.52% Mn 0.25% Si 0.14%

(イ) 1,300°C の場合

No.	時間 (分)	銑の組成%			熔滓の組成%					備 考
		C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
31	30	3.44	0.51	0.14	51.98	25.35	2.58	1.35	12.30	完全に熔
32	60	3.42	0.43	0.16	49.24	23.92	2.58	2.24	12.30	融せず
33	90	3.01	0.44	0.19	51.00	25.55	2.58	2.24	12.20	
34	120	2.89	0.45	0.27	52.38	25.20	2.70	2.24	12.30	
35	150	3.45	0.50	0.28	51.48	25.08	2.71	2.58	12.05	
36	180	3.46	0.48	0.23	51.15	25.36	2.70	2.35	12.53	

(ロ) 1,350°C の場合

37	30	3.13	0.57	0.23	51.92	25.70	5.44	4.46	8.65	完全に熔
38	60	2.99	0.59	0.20	52.00	26.00	5.40	4.45	8.45	融せず
39	90	3.44	0.72	0.33	52.36	26.55	5.40	4.83	7.88	
40	120	3.45	0.69	0.36	53.16	26.05	5.71	4.46	8.36	
41	150	3.48	0.75	0.35	51.66	26.85	4.54	4.08	8.95	
42	180	3.48	0.75	0.37	52.23	26.15	4.63	4.13	8.20	

(ハ) 1,400°C の場合

43	30	3.26	0.67	0.54	50.16	25.80	4.70	3.37	21.00	
44	60	3.40	0.71	0.62	50.12	27.42	4.05	5.05	8.00	
45	90	3.59	0.71	0.58	50.20	25.95	3.89	4.48	9.15	
46	120	3.59	0.79	0.68	50.26	27.75	3.57	3.36	11.00	
47	150	3.59	0.84	0.70	50.29	27.00	3.54	4.48	11.65	
48	180	3.60	0.83	0.71	51.03	26.13	3.51	4.12	10.80	



(ニ) 1450°C の場合

109	30	—	0.91	0.38	32.32	50.93	4.32	4.04	8.86
110	60	—	0.96	0.42	32.58	50.13	3.98	3.46	9.06
111	90	—	0.99	0.61	31.54	51.20	3.49	3.75	10.08
112	120	—	1.19	0.60	32.88	51.70	3.51	4.46	9.54
113	150	—	1.18	0.61	33.44	50.67	3.41	4.46	8.93
114	180	—	1.21	0.61	32.00	51.02	3.95	3.51	9.65

(ホ) 1500°C の場合

115	30	—	0.84	1.17	33.24	50.50	4.55	4.35	7.85
116	60	—	1.15	1.26	32.60	50.30	3.73	5.68	8.55
117	90	—	1.27	1.31	32.64	53.80	3.54	5.35	8.95
118	120	—	1.35	1.42	32.60	52.40	3.70	5.02	10.05
119	150	—	1.32	1.43	33.50	51.55	3.81	5.65	9.65
120	180	—	1.33	1.41	32.18	50.85	3.80	5.03	9.35

第6表 熔滓の酸性度と温度と加熱時間と鉄の組成との関係表(5)

装填比(g) 珪石 1.90 石灰石 8.9 礬土 0.8 鐵鏡 0.5 二酸化滿庵 1.0 木炭 1.0 鉄 10.0

熔滓豫定組成 SiO<sub>2</sub> 24.15% CaO 60.70% MnO 2.53% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.13% FeO 2.53%

熔鉄の豫定組成 C 3.52% Si 0.14% Mn 0.25%

(イ) 1,350°C の場合

No.	時間(分)	鉄の組成%			熔滓の組成%					備考
		C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
121	30	3.23	0.53	0.14	22.20	54.14	3.24	4.48	11.16	熔融不完
122	60	3.73	0.53	0.15	22.15	53.45	3.57	3.36	7.25	全
123	90	3.73	0.71	0.15	23.17	56.80	3.89	3.92	7.25	
124	120	3.69	0.78	0.16	22.20	54.85	2.89	3.92	7.25	
125	150	3.69	0.92	0.16	22.18	53.10	2.89	2.81	8.10	
126	180	3.69	0.92	0.16	22.20	54.55	3.08	2.90	8.13	

(ロ) 1,400°C の場合

127	30	3.45	0.56	0.21	25.46	58.04	4.08	4.04	9.26	完全に熔融す
128	60	3.68	0.80	0.25	24.54	58.04	3.64	3.46	8.94	
129	90	3.72	0.93	0.25	24.34	57.46	3.73	3.76	9.68	
130	120	3.78	1.02	0.21	24.00	57.75	3.31	3.75	9.30	
131	150	3.79	1.02	0.24	24.00	57.76	3.31	3.75	8.83	
132	180	3.79	1.05	0.24	23.93	57.33	3.32	3.75	8.99	

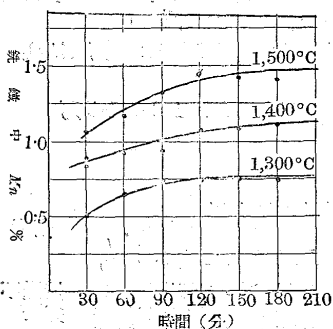
(ハ) 1,450°C の場合

133	30	—	0.95	0.28	25.14	58.45	4.64	3.61	9.15	
134	60	—	0.99	0.38	24.96	59.40	3.88	3.87	8.13	
135	90	—	1.22	0.40	24.98	59.10	3.73	3.61	9.15	
136	120	—	1.29	0.47	24.28	57.00	3.53	3.35	8.13	
137	150	—	1.29	0.49	24.63	58.15	3.50	3.10	9.95	
138	180	—	1.28	0.47	24.03	57.15	3.56	3.16	9.65	

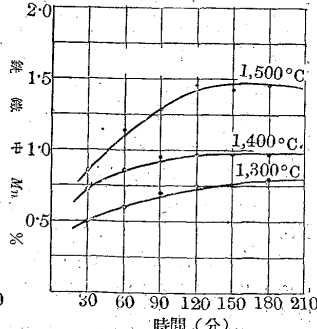
(ニ) 1,500°C の場合

139	30	—	1.14	0.47	25.60	60.11	3.95	4.05	7.83	
140	60	—	1.45	0.75	26.00	60.21	3.94	4.70	7.44	
141	90	—	1.68	0.94	25.30	60.45	3.34	5.01	9.44	
142	120	—	1.48	1.03	26.26	60.50	3.97	4.35	9.85	
143	150	—	1.60	1.04	26.70	60.00	3.97	4.66	9.16	
144	180	—	1.55	1.05	26.13	59.85	3.76	4.35	9.03	

第2圖 酸性度大なる場合の加熱時間とMnとの関係



第3圖 酸性度小なる場合の加熱時間とMnとの関係



第2節 熔滓中酸化Mnの濃度を變更せる場合の平衡

の観測 前節記載の實驗結果から判断すると熔滓の酸性度

が異つても加熱する事約2時間で鉄中のMnの濃度は一定となる。依つて著者は種々なる酸性度の熔滓を採り其の各々の熔滓で含有するMnOの濃度を變化して諸温度で2時間宛加熱した。之によつて前節記載の如き鉄中のMn濃度の一定値が如何様に變化するかを調べた。此の實驗の方法は前節記載のものと同様である。

實驗結果。熔滓の酸性度を定めMnOの濃度を變更して諸温度にて實驗した結果は第7~11表の通りであつて第4~5圖は其の一部を圖示したものである。之等を通じて次の諸事項が明かである。

(ニ) 鉄中のMnの濃度は熔滓中のMnの濃度が大きい程大となる。……………(4)

(ホ) 熔滓の酸性度と鉄中のMn濃度と熔滓中のMnOの濃度との関係及び熔滓の酸性度と温度との関係に就ては(イ)及び(ハ)と同様の結果となつた。……………(5)

第7表 熔滓の酸性度一定にてMnOの濃度異なる場合の實驗結果表(1)

装填比(g) 珪石 4.5 石灰石 4.5 礬土 0.8 鐵鏡 0.5 木炭 1.0 鉄 10.0 二酸化滿庵各 0.32 0.64 0.96  
 熔滓の豫定組成 SiO<sub>2</sub> 57.90% CaO 26.95% MnO 2.57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.25% FeO 2.57%  
 鉄の豫定組成 C 3.52% Si 0.14% Mn 各 1-2-3-4-5%  
 加熱時間 120分

(イ) 1,300°C の場合

No.	鉄の組成%			熔滓の組成%					備考	
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
145	2.99	0.28	0.14	52.90	26.10	2.09	3.38	7.62	0.182	完全に熔融せず
146	3.08	0.53	0.28	51.20	25.21	2.32	3.38	7.54	0.1521	
147	3.11	0.73	0.34	53.02	25.21	4.14	3.38	8.54	0.177	
148	3.35	0.87	0.34	52.34	24.35	5.05	3.38	8.84	0.1723	
149	3.37	0.98	0.30	53.50	23.70	5.53	3.05	8.95	0.1830	
平均	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1731	

(ロ) 1,350°C の場合

150	3.39	0.42	0.15	52.18	27.09	2.88	3.12	8.28	0.1455	完全に熔融せず
151	3.33	0.49	0.35	51.16	25.30	3.09	3.82	8.36	0.1585	
152	3.42	0.78	0.35	52.44	24.15	3.71	2.78	7.28	0.2190	
153	3.45	0.96	0.35	52.88	24.85	5.96	3.83	9.22	0.1600	
154	3.48	1.20	0.35	51.10	24.15	9.96	3.83	9.22	0.1210	
平均	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1590	

(ハ) 1,400°C の場合

155	3.57	0.88	0.76	53.16	27.15	4.55	4.86	8.43	0.1935	完全に熔融す
156	3.68	1.17	0.78	52.72	25.45	5.75	5.21	7.79	0.202	
157	3.73	1.26	0.77	52.63	26.55	6.60	5.20	7.74	0.193	
158	3.89	1.69	0.80	53.11	26.30	8.95	5.21	7.74	0.1890	
159	3.91	1.96	0.81	54.30	27.50	10.35	5.21	7.99	0.189	
平均	—	—	—	—	—	—	—	—	0.192	

(ニ) 1,450°C の場合

160	4.02	0.75	1.17	51.22	27.70	3.28	6.25	—	0.2285	
161	4.10	0.94	1.17	51.89	26.65	3.76	4.17	—	0.2495	
162	4.13	1.40	1.37	52.36	26.15	5.89	4.87	—	0.2380	
163	4.07	1.43	1.37	51.03	24.80	6.25	4.87	—	0.2290	
164	3.87	1.47	1.28	52.00	25.45	6.27	4.20	7.63	0.2350	
平均	—	—	—	—	—	—	—	—	0.235	

(ホ) 1,500°C の場合

165	4.16	0.70	—	52.00	25.70	2.70	5.58	—	0.2600
166	4.18	0.89	2.30	52.00	28.60	3.40	4.88	—	0.2655
167	4.27	0.95	2.10	53.60	28.88	3.57	4.18	7.96	0.2710
168	4.25	1.02	2.16	50.70	25.60	4.58	1.18	8.33	0.2230
169	4.22	1.02	2.16	53.00	25.75	4.48	5.58	—	0.2265
平均	—	—	2.29	52.26	—	—	—	—	0.2492

第8表 熔滓の酸性度一定にて MnO の濃度異なる場合の實驗結果表 (2)

装填比 (g) 珪石 3.87 石灰石 5.34 礬土 0.8 鐵礦 0.5 木炭 1.0  
鐵 10.0 二酸化滿倦各 0.32, 0.64, 0.96 1.28, 1.60

熔滓豫定組成 SiO<sub>2</sub> 50.25 % CaO 35.20 % MnO 2.30 %  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.68 % FeO 2.42 %

銑の豫定組成 C 3.52 Si 0.1 Mn 1-2-3-4-5 %

加熱時間 120 分

(イ) 1,300°C の場合

No.	銑の組成%			熔滓の組成%						備考
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/MnO	
170	3.40	0.46	0.34	44.92	32.75	1.39	3.75	6.25	0.3310	熔融稍不完全
171	3.45	0.61	0.21	46.68	33.40	2.44	3.05	6.25	0.2500	
172	3.50	0.80	0.29	45.16	32.85	3.49	3.05	8.95	0.2291	
173	3.75	0.91	0.28	45.70	32.60	5.05	3.70	10.35	0.1810	
174	3.81	1.06	0.30	44.56	30.10	6.05	2.75	11.02	0.1760	
平均	—	—	0.29	45.41	—	—	—	—	0.2176	

(ロ) 1,350°C の場合

175	3.59	0.62	0.35	44.56	31.95	2.88	3.47	8.63	0.2154	完全に熔融
176	3.48	0.96	0.28	44.40	32.71	3.40	3.47	8.53	0.2820	
177	3.40	1.19	0.29	44.00	30.60	4.02	3.82	9.38	0.2960	
178	3.58	1.27	0.30	44.32	30.03	6.33	3.46	8.46	0.1980	
179	3.25	1.35	0.30	44.32	29.96	8.53	3.45	8.53	0.1575	
平均	—	—	0.31	44.32	31.05	—	—	—	0.2298	

(ハ) 1,400°C の場合

180	3.74	0.88	0.50	44.88	36.25	2.71	5.21	8.15	0.3230
181	3.85	0.96	0.52	48.96	33.85	4.21	4.53	8.17	0.2275
182	3.95	1.52	0.57	46.52	33.80	5.21	4.86	9.20	0.2920
183	3.85	1.50	0.58	46.50	32.60	7.30	4.54	7.65	0.2060
184	3.90	1.91	0.56	43.30	30.60	10.65	4.86	7.66	0.1790
平均	—	—	0.55	46.05	—	—	—	—	0.2455

(ニ) 1,450°C の場合

185	3.70	0.78	1.07	44.60	37.10	2.87	4.20	6.80	0.2715
186	3.75	0.86	—	35.50	4.80	4.20	—	0.1795	
187	3.65	1.24	—	45.30	34.65	6.76	5.57	—	0.2225
188	3.73	1.78	1.16	—	34.75	7.80	4.20	6.80	0.2285
189	3.85	2.66	1.16	45.30	33.65	10.45	4.87	8.73	0.2540
平均	—	—	1.13	45.07	—	—	—	—	0.2512

(ホ) 1,500°C の場合

190	4.02	0.55	1.64	47.80	32.90	1.70	5.58	—	0.3140
191	4.06	1.24	1.54	45.32	31.80	4.00	4.58	—	0.3100
192	3.98	1.84	1.44	44.82	33.85	5.40	5.58	8.33	0.3410
193	3.96	2.06	1.68	44.82	31.80	6.40	4.78	—	0.3220
194	3.97	2.41	1.68	43.20	31.00	9.10	4.70	9.16	0.2670
平均	—	—	1.60	45.19	32.60	—	—	—	0.3108

第9表 熔滓の酸性度一定して酸化滿倦の濃度異なる場合の實驗結果表 (3)

装填比 (g) 珪石 3.21 石灰石 6.51 礬土 0.80 鐵礦 0.50 木炭 1.0 銑 10.0 二酸化滿倦各 0.32, 0.64, 0.96, 1.28, 1.60

熔滓の豫定組成 SiO<sub>2</sub> 40.50 % CaO 44.40 % MnO 2.53 %  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.05 % FeO 2.53 %

銑の豫定組成 C 3.52 % Si 0.14 % Mn 各 1-2-3-4-5 %

加熱時間 120 分

(イ) 1,300°C の場合

No.	銑の組成%			熔滓の組成%						備考
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/MnO	
195	3.53	0.61	0.18	39.24	40.40	3.34	4.30	7.89	0.183	熔融不完全
196	3.58	0.69	0.18	40.76	38.95	6.87	4.64	7.89	0.101	
197	3.63	0.85	0.17	40.26	37.80	7.85	4.96	8.25	0.109	
198	3.88	0.92	0.19	40.20	39.30	8.25	4.64	8.33	0.112	
199	3.85	0.95	0.19	40.26	37.35	12.95	4.64	8.57	0.074	
平均	—	—	0.18	40.15	—	—	—	—	0.121	

(ロ) 1,350°C の場合

200	3.31	1.11	0.21	40.00	41.20	3.50	3.47	10.45	0.317
201	3.34	1.16	0.24	39.00	39.65	3.55	3.47	6.68	0.327
202	3.35	1.19	0.18	38.32	38.20	6.46	3.13	6.87	0.184
203	3.38	1.31	0.21	38.00	37.65	7.10	3.82	8.65	0.185
204	3.38	1.26	0.21	38.10	37.40	7.15	4.15	8.88	0.177
平均	—	—	0.21	38.68	—	—	—	—	0.236

(ハ) 1,400°C の場合

205	3.70	0.96	0.46	40.40	43.30	2.50	4.16	7.34	0.384
206	3.75	1.28	0.45	38.12	41.65	5.35	4.86	8.74	0.240
207	3.65	1.36	0.48	48.00	39.80	5.95	4.17	6.93	0.229
208	3.73	1.44	0.48	38.99	38.75	6.00	4.17	7.40	0.240
209	3.85	1.91	0.49	40.44	40.95	8.40	4.17	5.10	0.228
平均	—	—	0.47	39.19	—	—	—	—	0.264

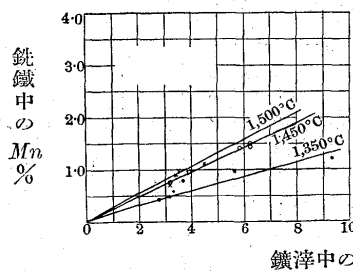
(ニ) 1,450°C の場合

210	3.79	0.55	—	40.82	44.40	1.65	4.86	7.36	0.333
211	3.81	0.78	—	40.00	46.60	3.09	6.25	8.23	0.249
212	3.82	1.14	1.01	41.54	46.45	4.14	4.16	8.18	0.276
213	3.90	2.50	—	41.30	42.65	7.78	3.47	9.03	0.322
214	3.94	2.71	1.03	41.72	43.10	8.20	4.86	9.16	0.331
平均	—	—	1.02	41.09	—	—	—	—	0.305

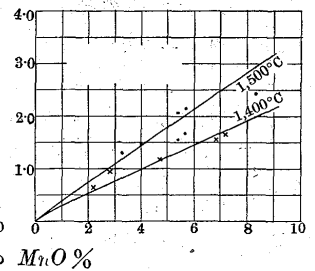
(ホ) 1,500°C の場合

215	4.20	0.58	0.86	42.00	37.15	1.70	4.18	—	0.341
216	4.19	1.09	0.96	40.32	38.80	3.70	4.58	—	0.295
217	4.00	1.48	0.94	38.92	37.35	3.80	4.70	—	0.390
218	4.12	1.75	0.94	40.00	37.20	5.40	4.18	—	0.325
219	4.08	2.09	0.90	41.20	37.45	9.00	5.24	—	0.232
平均	—	—	0.92	40.49	—	—	—	—	0.317

第4圖 SiO<sub>2</sub> 52% の場合 Mn と MnO との関係(酸性度大)



第5圖 SiO<sub>2</sub> 30% の場合 左と同(酸性度小)



第10表 熔滓の酸性度一定して MnO の濃度異なる場合の實驗結果表 (4)

装填比 (g) 珪石 2.50 石灰石 7.7 礬土 0.8 鐵礦 0.5 木炭 1.0  
銑 10.00 二酸化滿倦 0.32, 0.64, 0.96, 1.28, 1.60

熔滓の豫定組成 SiO<sub>2</sub> 32.20 % CaO 52.60 % MnO 2.53 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.10 % FeO 2.53 %

熔銑の豫定組成 C 3.52 % Si 0.14 % Mn 1-2-3-4-5 %  
加熱時間 120 分

(イ) 1,300°C の場合

No.	銑の組成%			熔滓の組成%						備考
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/MnO	
220	3.54	0.54	0.12	30.88	50.00	3.14	2.65	7.15	0.1720	熔融不完全
221	3.76	0.84	0.15	31.60	51.50	5.49	3.31	7.66	0.1530	
222	3.45	0.91	0.14	32.08	46.75	7.65	3.97	7.53	0.1195	
223	3.78	0.99	0.15	32.14	45.40	8.74	3.31	7.63	0.1295	
224	3.49	1.10	0.15	32.44	44.90	10.00	3.97	8.16	0.1100	
平均	—	—	0.14	31.83	—	—	—	—	0.1326	

(ロ) 1,350°C の場合

225	3.43	1.07	0.20	32.26	47.45	4.06	4.87	6.13	0.2635	熔融不完全
226	3.50	1.15	0.14	32.74	46.30	5.04	6.25	6.16	0.2295	
227	3.54	1.24	0.16	31.15	46.30	5.84	4.16	6.74	0.2127	
228	3.54	1.26	0.16	32.32	44.35	6.60	5.21	8.19	0.2065	
229	3.61	1.32	0.16	31.60	44.30	6.40	5.21	8.23	0.2080	
平均	—	—	0.16	32.14	—	—	—	—	0.2240	

(ハ) 1,400°C の場合

230	3.75	0.65	—	30.84	50.00	2.07	6.86	9.14	0.3142	"
231	3.60	0.96	—	31.40	50.00	2.77	4.68	7.16	0.3480	
232	3.68	1.19	—	31.15	47.60	4.42	3.82	9.33	0.2690	
233	3.81	1.58	0.53	31.15	46.00	6.80	3.46	8.96	0.2325	
234	3.82	1.69	0.54	32.20	45.00	7.16	3.46	8.77	0.2385	
平均	—	—	0.54	31.19	—	—	—	—	0.2800	

(ニ) 1,450°C の場合

235	3.59	1.43	—	32.24	51.30	7.54	6.56	—	0.3150	"
236	3.76	2.29	—	32.54	50.00	7.84	5.55	—	0.2925	
237	3.83	2.02	0.89	32.34	48.95	6.20	4.16	7.88	0.3265	
238	3.90	2.30	0.88	33.34	47.20	7.20	6.95	7.76	0.3200	
239	3.97	2.87	0.90	34.18	46.35	8.85	4.86	—	0.3250	
平均	—	—	0.89	32.92	—	—	—	—	0.3158	

(ホ) 1,500°C の場合

240	4.00	1.26	0.86	30.88	50.00	3.44	4.03	8.83	0.3680	"
241	4.05	1.45	0.82	33.10	49.50	4.00	4.68	—	0.3630	
242	4.06	2.02	0.82	31.60	46.16	5.40	4.33	—	0.3760	
243	4.05	2.17	0.80	—	51.30	5.65	—	—	0.3840	
244	4.08	2.33	0.86	—	54.00	8.31	5.16	—	0.3570	
平均	—	—	0.84	31.86	—	—	—	—	0.3696	

第 11 表 熔滓の酸性度一定して MnO の濃度異なる場合の實驗結果表 (5)

裝填比(g) 珪石 1.90 石灰石 8.90 礬土 0.8 鐵鱗 0.5 木炭 1.0  
 鉄 10.00 二酸化滿俺 0.32, 0.64, 0.96, 1.28, 1.60  
 熔滓の豫定組成 SiO<sub>2</sub> 24.15% CaO 60.70% MnO 2.53%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.12% FeO 2.53%  
 鉄の豫定組成 C 3.52% Si 0.14% Mn 1-2-3-4-5%  
 加熱時間 120 分

(イ) 1,350°C の場合

No.	鉄の組成%				熔滓の組成%				備考	
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
245	3.26	0.96	0.16	25.66	55.40	2.98	3.62	7.18	0.2650	熔融稍不完全
246	3.48	1.17	—	24.74	54.20	8.96	4.86	5.24	0.2410	
247	3.50	1.42	—	25.34	53.85	7.10	5.62	8.58	0.1995	
248	3.47	1.47	0.15	25.18	55.15	8.45	4.88	5.36	0.1742	
249	3.51	1.59	0.13	26.00	52.80	8.60	4.90	5.55	0.1850	
平均	—	—	0.15	25.38	—	—	—	—	0.2129	

(ロ) 1,400°C の場合

250	3.59	0.79	—	22.90	59.60	3.57	3.47	9.36	0.2215	熔融完全
251	3.68	1.19	—	24.00	59.60	4.75	3.47	9.16	0.2510	
252	3.69	1.59	0.28	24.68	57.45	5.96	4.19	9.00	0.2670	
253	3.70	1.82	0.26	26.00	55.90	6.37	3.82	8.88	0.2955	
254	3.78	2.06	0.28	26.00	55.90	10.65	4.51	7.63	0.1935	
平均	—	—	0.27	24.72	—	—	—	—	0.2455	

(ハ) 1,450°C の場合

255	3.72	0.88	—	26.80	60.20	2.60	4.54	8.46	0.3490	"
256	3.76	1.57	—	27.56	59.50	3.80	4.88	9.33	0.4140	
257	3.75	1.69	0.33	26.00	57.90	4.60	5.24	—	0.3675	
258	3.84	2.27	—	26.86	57.00	6.60	5.58	—	0.3440	
259	3.87	2.63	0.35	26.00	57.55	8.40	4.88	7.25	0.3140	
平均	—	—	0.34	26.64	—	—	—	—	0.3567	

(ニ) 1,500°C の場合

260	4.09	0.85	0.36	24.20	59.45	2.10	4.66	—	0.4040	"
261	4.07	1.79	0.47	25.34	58.95	4.60	—	—	0.3900	
262	3.97	2.02	0.40	22.84	58.00	5.40	4.03	—	0.3760	
263	4.00	2.56	0.47	24.00	59.00	7.50	3.18	—	0.3410	
264	4.08	2.50	—	—	58.13	8.00	3.16	—	0.3130	
平均	—	—	0.43	24.10	—	—	—	—	0.3648	

第 3 節 2 つの相異なる温度にて連続加熱する實驗。製鉄

反應に於ける Mn 還元の平衡値は温度に依つて異なる事を明かにした。従つて若し熔鉄、熔滓及び C を或る高温度にて一定時間加熱し之を更に稍低き温度で長時間引續いて加熱すれば鉄の組成は後の温度に於ける平衡値に近づく可きである。之を實驗で確かめむが爲に 5 種の酸性度異なる熔滓を採りて 1,500~1,400°C 及び 1,450~1,350°C の 2 種の加熱を行つた。此の實驗の方法は前節記載と同様である。

實驗結果。此の實驗結果は第 12 表の通りである。之から

(一) 鉄中の Mn の濃度は温度の高い場合の平衡値よりは小さいが温度低い場合の平衡値よりは大きい。……………(6)

第 12 表 連続し 2 種の温度に加熱せる實驗結果表

(イ) 1,500°C 2h 後 1,400°C 2h 加熱 (MnO<sub>2</sub> 1.0gr)

No.	鉄の組成%				熔滓の組成%				1,400°C	
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	平衡値	實驗値
271	3.60	0.70	0.66	53.60	25.60	3.20	5.58	7.48	0.208	0.219
272	3.68	0.81	0.60	46.12	34.25	3.20	4.88	4.56	0.262	0.252
273	3.82	0.85	0.42	38.80	40.40	3.40	3.50	—	0.280	0.250
274	3.94	0.89	0.35	30.80	49.40	3.60	6.28	5.52	0.299	0.254
275	3.92	1.01	0.31	22.00	54.90	4.20	6.28	—	0.278	0.241

(ロ) 1,450°C 2h 後 1,350°C 2h 加熱 (MnO<sub>2</sub> 1.0gr)

No.	鉄の組成%				熔滓の組成%				1,350°C	
	C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	平衡値	實驗値
281	3.63	0.70	0.53	52.00	28.25	3.60	5.58	5.83	0.150	0.195
282	3.68	0.70	0.48	45.72	33.55	3.50	4.18	—	0.246	0.200
283	3.75	0.85	—	39.64	40.15	3.50	6.29	—	0.240	0.243
284	3.93	0.78	—	31.54	50.15	3.40	4.58	7.20	0.265	0.230
285	4.05	0.90	—	24.10	56.30	3.70	4.88	7.18	0.254	0.243

實驗結果の考察。第 2 章に述べた様に製鉄に際して Mn の還元反應が平衡に達するものとすれば之から此の實驗結果は次の如くなる筈である。而して之等の豫想は次に示す様に實驗的に立證された。

[1] 鉄中の Mn の濃度は加熱時間短かき間は時間と共に増加して遂に一定の値となるであらう。之は Mn の還元が逐時的に進行して遂には平衡に到達するからである ((2) の結果と一致する)。

[2] 鉄中の Mn の濃度は温度の高い程大となるであらう。之は此の還元反應が吸熱反應なるが故である。((1) 及び (5) の結果と一致する)。

[3] 鉄中の Mn の濃度は熔滓中の MnO の濃度が大きい程大となるであらう。之は熔滓中の MnO の濃度が大きくなると之と平衡する鉄中の MnO の濃度が大きくなり従つて炭素に依る Mn の還元が大きくなるためである。((4), (5) の結果と一致する)。

[4] 一旦或高温度に加熱した試料を之より稍低温度で

連續加熱すると鉄中の Mn の濃度は後の温度に相當する平衡値に近づくであらう。之は此の還元反應が平衡に達し可逆的に進行し得るからである。(6)の結果と一致する)。

以上述べた所は平衡理論から直接推定し得るのである。

尙ほ此の反應の平衡恒數 K は一般に次式で示される。

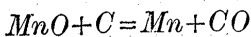
$$K = C_{Mn} \cdot C_{CO} / C_{MnO} \cdot C_C$$

此の式で C は何れも熔鉄中に於ける濃度である。此の中で  $C_{Mn}$  と  $C_C$  とは鉄を分析して定め得る値であるが、 $C_{MnO}$  と  $C_{CO}$  とは直接間接之を測定する事は困難である。従つて K の値は容易に計算する事が出来ない。著者は之を實驗値によつて吟味する事にした。

今温度と CO の壓と熔滓の酸性度とを一定して前記の

第 13 表 各温度に於ける熔滓の酸性度と Mn (及び C と Si) の平衡値との關係を示す表

温度 °C	鉄の組成%			熔滓の組成%					K の價 Mn/MnO
	Mn	C	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1,300	0.48	3.40	0.28	52.02	25.22	2.71	2.46	12.29	0.187
1,350	0.72	3.47	0.36	52.41	26.30	5.13	4.27	8.66	0.141
1,400	0.82	3.60	0.69	50.27	27.38	3.56	3.82	11.33	0.224
1,450	0.98	—	0.93	52.50	25.86	4.34	2.89	10.20	0.226
1,500	0.95	—	1.77	52.60	25.37	3.88	4.33	7.25	0.246
1,300	0.59	3.42	0.28	44.66	32.40	2.71	2.42	11.25	0.218
1,350	1.00	3.81	0.22	43.64	33.43	3.82	5.86	8.45	0.262
1,400	1.01	3.60	0.57	44.47	33.11	3.63	5.11	9.59	0.278
1,450	1.06	—	0.88	44.83	34.18	3.77	3.32	6.37	0.283
1,500	1.03	—	1.64	46.69	35.43	3.58	4.20	8.18	0.288
1,300	0.71	3.44	0.28	39.56	43.35	5.34	4.23	6.76	0.133
1,350	1.09	3.49	0.23	39.74	42.07	4.46	4.38	9.40	0.244
1,400	1.10	3.90	0.49	36.45	38.65	3.73	7.39	7.17	0.295
1,450	1.19	—	0.76	39.53	43.19	3.68	4.17	6.58	0.323
1,500	1.28	—	1.48	39.86	42.70	3.89	4.17	7.87	0.329
1,300	0.75	3.52	0.20	31.38	49.17	8.66	3.73	6.58	0.086
1,350	1.16	3.35	0.23	33.00	53.50	3.79	2.81	8.51	0.306
1,400	0.96	3.94	0.28	30.55	50.56	3.03	4.04	9.46	0.317
1,450	1.19	—	0.61	32.21	51.18	3.46	4.46	9.24	0.344
1,500	1.33	—	1.42	33.05	51.87	3.76	5.33	9.84	0.354
1,350	0.85	3.69	0.16	22.20	53.45	2.89	3.38	7.65	0.294
1,400	1.02	3.80	0.24	24.00	57.75	3.31	3.75	9.02	0.309
1,450	1.29	—	0.48	24.46	57.87	3.51	3.21	9.04	0.367
1,500	1.54	—	1.04	26.45	60.25	3.97	4.50	9.10	0.388



なる化學反應の平衡が成立したとする。此の時は熔鉄中の Mn と MnO との比は質量作用の定律で一定となる。又熔

第 14 表 Mn の濃度異なる場合の Mn/MnO 等の値と熔滓の酸性度との關係表

温度 °C	熔 滓 中 の SiO <sub>2</sub> %									
	50—52%		43—46%		38—40%		30—32%		22—23%	
	Mn/MnO	log K	K = Mn/MnO	log K	Mn/MnO	log K	Mn/MnO	log K	Mn/MnO	log K
1,300 (1)	0.177	—	0.219	—	0.133	—	0.133	—	—	—
"/ (2)	0.173	—	0.217	—	0.121	—	—	—	—	—
平均	0.175	T,243	0.218	T,358	0.127	—	0.133	—	—	—
1,350 (1)	0.141	—	0.262	—	0.244	—	0.306	—	0.294	—
"/ (2)	0.159	—	0.230	—	0.236	—	0.224	—	0.213	—
平均	0.150	T,190	0.246	T,391	0.240	T,381	0.265	T,423	0.254	—
1,400 (1)	0.224	—	0.278	—	0.295	—	0.317	—	0.310	—
"/ (2)	0.192	—	0.246	—	0.264	—	0.280	—	0.246	—
平均	0.208	T,318	0.262	T,418	0.280	T,447	0.299	T,476	0.278	T,444
1,450 (1)	0.226	—	0.283	—	0.323	—	0.344	—	0.367	—
"/ (2)	0.235	—	0.251	—	0.317	—	0.316	—	0.357	—
平均	0.231	T,364	0.267	T,427	0.320	T,505	0.330	T,519	0.362	T,559
1,500 (1)	0.246	—	0.288	—	0.329	—	0.354	—	0.388	—
"/ (2)	0.249	—	0.311	—	0.317	—	0.369	—	0.355	—
平均	0.247	T,393	0.295	T,470	0.326	T,513	0.361	T,558	0.377	T,576

備考 (1) は第 1 節の實驗値 (2) は第 2 節實驗値

鉄と熔滓との間にてはヘンリーの分配率に従つて MnO の濃度の比が一定する。此の 2 つの考察に従へば一定温度と一定壓の下で熔鉄中の Mn と熔滓中の MnO との比は一定する事明かである。此の比の値を實驗にて求めた結果は第 13 表の通りである。更らに此の一部を圖示すれば第 6 圖となる。之等の圖表に依れば鉄中の Mn と熔滓中の MnO との比 Mn/MnO の値は温度に依りて一定となる。

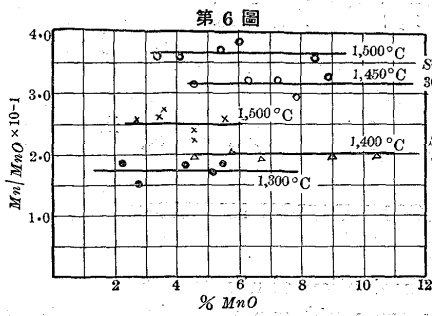
此の Mn/MnO = K は同一温度に於ても熔滓の酸性度に依つて異なる。之は MnO 及び Mn の分配率\* が熔滓の酸性度に依つて異なるからである。之を圖示すれば第 7~8 圖である。

上來述べたる所に依り著者の實驗では MnO + C = Mn + CO なる化學反應が平衡に到達した事を知るのである。

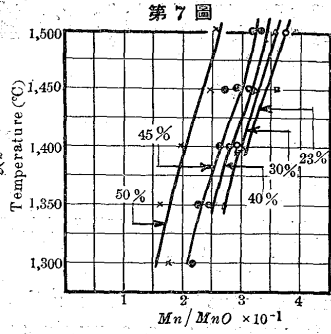
然らば此の平衡恒數 K はファントホッフの法則に従ひて次の如くなる可きである。即ち K の對數値 log<sub>10</sub>K と温度 (絕對温度) の逆數 (1/T) とは相比例すべきである。依つて今第 13 表に基いて K = Mn/MnO の對數値と温度との關係を求むれば第 14 表となる。之を圖示せば第 9 圖の如く熔滓の酸性度に應じて上の關係が一定し直線となつ

\* K の値が熔滓の酸性度によつて異なるは上に説明せる如く熔滓の酸性度に依つて熔滓、熔鉄間の分配平衡が異なるためである。實驗によれば熔滓の酸性度大なる程 K は小となるも此の分配平衡が如何なる割合にて變化するかは未だ不明である。之は多分熔滓内で MnO と珪酸とが結合して MnSiO<sub>3</sub> をつくるに依るものであらう。この珪酸滿飽の生成 MnO + SiO<sub>2</sub> = MnSiO<sub>3</sub> は汎く認められて居る。

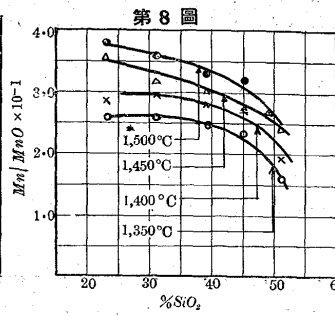




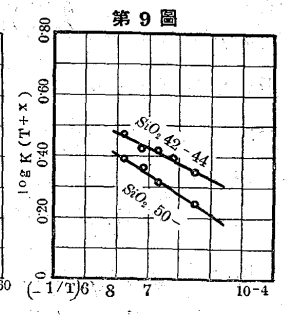
第6圖  $Mn/MnO$  と  $MnO$  との関係



第7圖  $Mn/MnO-SiO_2$  と温度との関係



第8圖 各温度に於ける  $Mn/MnO-SiO_2$  の関係



第9圖  $\log K$  と  $-1/T$  との関係 ( $Mn$  の還元)  $(T+x)$  は  $(\bar{I}+x)$  の誤り

第10圖

$Mn$  0.44,  $C$  4.25,  $Si$  0.49

第11圖

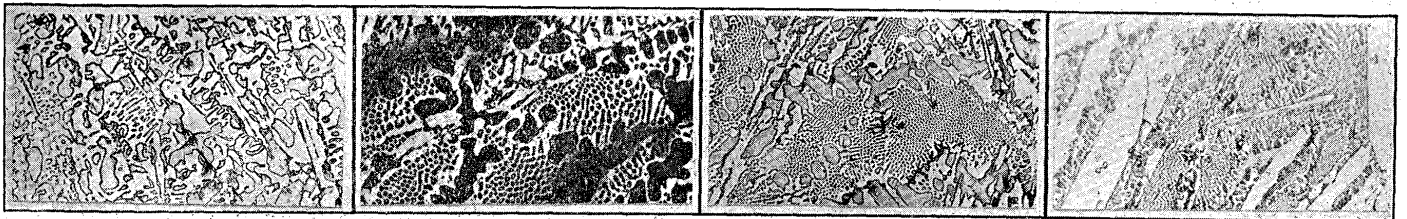
$Mn$  0.74,  $C$  4.23,  $Si$  0.49

第12圖

$Mn$  0.98,  $C$  4.26,  $Si$  0.48%

第13圖

$Mn$  1.75%,  $C$  4.25%,  $Si$  0.47%



腐蝕剤ピクリン酸

×95

て示されることが明かである。

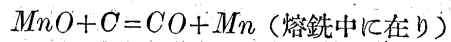
第4節  $Mn$  の含量と鉄の組織 其の関係は第10~13圖に於て分析値と顯微鏡寫真とを對照せば明である。

### 第4章 結論

本研究を總括すれば次の様になる。

(1) 製鉄に際して生ずる  $Mn$  の還元機構を明かにするために熔鉄、熔滓、炭素及び  $CO$  間に生ずる次の如き

$Mn$  の還元反應の平衡を研究した。



而して此の平衡値を定めた。

(2) 此の系は一般に4變系である。故に氣相の壓力と熔滓の酸性度が一定なれば鉄の組成は温度と熔滓中の  $MnO$  濃度で定まる。

更に熔滓の酸性度大なる程鉄中の  $Mn$  濃度と熔滓中の  $MnO$  の濃度との比は小となる事を明かにした。