

翻譯

鋼滓の物理化學的性質 (I)

Physikalisch-chemische Natur der Schlacken

H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse

Bd. II. Die Stahlerzeugung S. 18~32

荒井洋一譯

鹽基性、酸性及び兩性の鋼滓成分

鋼滓に含まれる酸化物は、此れを大別して鹽基性酸化物と酸性酸化物に分類する事が出来、各々が互に化合せんとする傾向を有する。鹽基性酸化物は一般に酸性酸化物とのみ化合物を作り、酸性と酸性又は鹽基性と鹽基性鋼滓成分同志で化合物を作る事は製鋼の普通の場合には見られぬことである¹⁾。然し酸の性質も鹽基の性質も共に有し従つて酸性酸化物とも鹽基性酸化物とも化合物を作り得るやうな鋼滓成分も存在し、所謂兩性鋼滓成分を形成してゐる。鐵冶金に於ける鋼滓成分は大體次の如く分類せられる。

鹽基性酸化物

- FeO 酸化第一鐵
- MnO 酸化マンガン
- CaO 酸化カルシウム(石灰)
- MgO 酸化マグネシウム
(マグネシア)
- Na₂O 酸化ナトリウム }₂₎
- K₂O 酸化カリウム }₂₎

酸性酸化物

- SiO₂ 珪酸, 二酸化珪素
- P₂O₅ 磷酸, 五酸化磷
- Cr₂O₃ }₂₎
- WO₃ }₂₎
- V₂O₅ }₂₎
- MoO₃ }₂₎

兩性酸化物: Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO³⁾

此等の成分から出来る化合物で今日知られてゐるもの又は想像せられてゐるものの数は極めて多い。重要なものだけ數へ擧げて次表の如くなる(詳細は原著第一卷参照)。

珪酸鹽

FeOSiO ₂	MgOSiO ₂	CaOAl ₂ O ₃ (SiO ₂) ₂
(FeO) ₂ SiO ₂	(MgO) ₂ SiO ₂	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂
MnOSiO ₂	Al ₂ O ₃ SiO ₂	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂
(MnO) ₂ SiO ₂	(Al ₂ O ₃) ₂ (SiO ₂) ₂ ?	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (SiO ₂) ₂
(MnO) ₃ (SiO ₂) ₂ ?	(MnO) ₂ FeOSiO ₂	CaOMgO(SiO ₂) ₂
CaOSiO ₂		(CaO) ₃ (MgO) ₂ (SiO ₂) ₂
(CaO) ₂ (SiO ₂) ₂		(CaO) ₂ MgO(SiO ₂) ₂
(CaO) ₂ SiO ₂		CaOMgOSiO ₂
(CaO) ₃ SiO ₂		(MgO) ₂ (Al ₂ O ₃) ₂ (SiO ₂) ₃

磷酸鹽

- (FeO)₃P₂O₅
- (MnO)₃P₂O₅
- (CaO)₃P₂O₅
- (CaO)₄P₂O₅ 其他
- (MgO)₃P₂O₅ 其他
- Al₂O₃P₂O₅ 其他

アルミ酸鹽

- (FeO)₂Al₂O₃
- FeO Al₂O₃
- FeO(Al₂O₃)₂
- (CaO)₃Al₂O₃
- (CaO)₆(Al₂O₃)₃
- CaO Al₂O₃
- (CaO)₂(Al₂O₃)₃
- MgOAl₂O₃

鐵酸鹽

- FeO·Fe₂O₃=Fe₃O₄
- (CaO)₃Fe₂O₃
- CaOFe₂O₃
- (CaO)_m(Fe₃O₄)_n

鋼滓と金屬間の相互の化學作用を深く見極める爲には、鋼滓中で上記の化合物の各々が如何なる濃度で存在するかを知る事が根本である。然しかやうに多數の化合物がある上、夫等の化合傾向に就て我々の知識の範圍は極めて狭少であるから、製鋼の理論的な基礎を科學的な意味で正確に表はす事は今日では尙不可能であり、近い將來に於ても科學的に完璧を期する事は出来ないであらう。

此の點をはつきり認識すると共に、應用科學といふものは假定や推測や或る程度の束縛等にひるんではならない事を注意すべきである。何故なら、さうした曉にこそ其の本來の目的たる技術的操作の説明を進め、更に技術的要求を擴めるものであるから。

かゝる見地に立てば、上記の化合物の大多數は其の化合傾向が些小で、大きな濃度であらばれないといふ假定を設けて、それ等の存在を無視しても良い。平衡法則の研究に當つて多くの研究者が考慮して居る化合物は、前表に於て太字で示した。

鹽基性及び酸性鋼滓、鹽基度

鋼滓成分中で、酸性成分が多いか鹽基性成分が多いかに依り、鋼滓を酸性と鹽基性に區別してゐる。鹽基性鋼滓を使用する時は侵蝕に耐へしめる爲、爐の裏付は當然、鹽基性とせねばならず、酸性鋼滓の場合には酸性にしなければならぬ。夫に従つて今日の製鋼法は鹽基性法と酸性法に二大別される。

鋼滓の組成を化學分析して見ると次のやうな點に著しい相違の存する事が判る。

1. どのような方法で鐵や鋼を造つたか
2. 行はれた化學反應の種類と情況
3. 金屬裝入物
4. 爐の裏付

¹⁾ 磷酸と珪酸との化合物、所謂珪磷酸鹽 (Salizylphosphat) (原著第一卷 259 頁参照) は冶金用鋼滓には表はれぬ様である。
²⁾ 此の種の酸化物に就ては第一卷で述べなかつた。
³⁾ H. Salmang 及び F. Schick に依れば [Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 4 (1930/31), S. 299-316] MgO は高温では次第に酸としての性質を帯びる。

5. 到達すべき温度

6. 各工場に依つて夫々異なる作業条件や作業経験

加之、鋼滓成分は製鋼過程の経過につれ、或は急速に或は徐々に變化するものである。或る方法の鋼滓成分や其の時間的變化は本書に多數採用せる如く、熔解過程の記録を圖表に描く方法に依り良く理解することが出来る。箇々の鋼滓成分の化學的意義に就ては後で別々に詳しく述べることにする。

鋼滓は通例

$$\frac{\text{全鹽基性成分の重量百分率の和}}{\text{全酸性成分の重量百分率の和}}$$

なる比をとれば、此の値は、アルミナを除外すれば酸性操業の時は大抵 1 よりも小、鹽基性操業の時は 1.3 より大となる。鹽基性鋼滓に於ては此の比の値が非常に差があるもので、従つて此の大小に依り高鹽基性鋼滓とか、中鹽基度の鋼滓等と呼んで區別してゐる。

諸文献にあらはれた多數の研究に於ても、鋼滓の化學作用の標準として、鹽基度“Basizität”とか、鹽基過剰度“Basenüberschluss”等を導入せんとしてゐるが、其の定義は色々行はれてゐる。

R. Back¹⁾: 鋼滓中の石灰量と珪酸量の比 $V = \frac{\text{CaO}\%}{\text{SiO}_2\%}$ を鹽基度とした。

G. Tamman 及び W. Oelsen²⁾: マンガン反應の平衡位置を定める際、石灰量と珪酸量の和に對する石灰量の比 $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2} \times 100$ を用ひた。但し CaO% とは全石灰量 CaO% から、磷酸カルシウムとして結合せる石灰量を差引いた濃度である。CaO% = CaO% - 1.18P₂O₅%

大石源治博士³⁾: 全重量 100 に對するモル濃度であらした鹽基過剰度を用ひた。鋼滓の鹽基性成分 (FeO, MnO, CuO, MgO) の濃度を夫々の分子量で割つた後加へあはせ、此の和から、珪酸と磷酸の濃度を夫々の分子量で割つたもの (但し後者は 3 倍して置く) を差引くのである。アルミナ、硫化カルシウム、弗化カルシウムは無視する。酸性鋼滓に對しては此の値は負數になる。

C. H. Herty⁴⁾: 過剰鹽基即ち遊離鹽基と考へ全石灰量から第三磷酸鹽やメタ珪酸鹽として存する石灰量を差引いた量 $B = \text{CaO}\% - 0.93\text{SiO}_2\% - 1.18\text{P}_2\text{O}_5\%$ を用ひた。

C. Schwarz, E. Schröder, G. Leiber⁵⁾: Mn, P の平衡の目印として上記の値を 100 で割つたものを用ひた。 $B' = 0.01 (\text{CaO}\% - 0.93\text{SiO}_2\% - 1.18\text{P}_2\text{O}_5\%)$ 。

此等の鹽基度の諸概念の中、どれを特に採用するとしても、前述の定義が何れも理論的説明にとつて不備なものである事を注意すべきである。此の事を理解するには或る一の反應の経過を支配するのは個々の化合物自身の濃度であることを知れば良い。然るに鹽基度とかそれに類似の概念を導入する事は反應経過の規準になる濃度の絶対値を決めるのではなくて其の比 (Back) とか和若しくは差を決めてゐるに過ぎない。大石氏は濃度の和を撰んでゐるが、此の場合には言外に、或る鋼滓成分を別の物で置き換へても、反應能力は變

化を受けないと云ふ事を假定して居る⁶⁾。又化學量論的關係を用ひて部分的に化合せる石灰の量を計算し、その過剰の石灰量を以て、平衡状態を知る目安に使用する (Herty, Schwarz 及び協同研究者) の言ふ事は、化合物といふものはその反應に關與する物質の濃度に依り、定量的に生成するものである事を言外の假定として含んでゐる。所が實際は此等化合物の多く (特に珪酸鹽) は多少とも解離して居ると思はれてゐるのである。

かくの如く鹽基度の概念は一方だけから考へたのでは理論的に不十分は免れないことが分る (Schwarz 及び協同研究者)。それにも拘はらず、尙鹽基度が、反應の平衡を記述する基礎に撰ばれるのは、實際鹽基度と平衡位置の間には、適用範圍を餘り擴張しなければ屢屢満足すべき定量的關係があるといふ經驗に基くのである。かゝる事情の下では、實際に行はれてゐる現象を簡単な法則に經めることさへ出来れば、理論的には多少非難される假定を使用しても差支ない筈である。

鋼滓を形成する鹽基性或は酸性成分の量の配分といふ點から鋼滓の性質を簡単に表したり、反應に及ぼす影響を論じたりする爲には鹽基度の概念は定性的な目標として十分役に立つものである。

鹽基性並に酸性鋼滓中の化合物及び遊離成分

平衡の法則を使用する際には研究せんとする反應式の化學記號と各物質の分子構造が良く一致する如く濃度を表したいと云ふ要求⁷⁾が著しいのであるが、此れが化學方面からの製鋼の説明をはゞんでゐる先づ第一の困難である。我々は基礎成分が互に結合して多數の複雑な分子構造を持った化合物を作る傾向があることを思ひ出さねばならぬ (前頁参照)。しかし理論的にも簡単な構造の物質が悉く化合物になつてしまふ程此の現象が進行することはなく尙成分元素の一部は未結合の「遊離」の状態に留つてゐるものである。何故ならば化合物形成 (會合) の現象も亦均質鋼滓溶液に對して化合物と未結合の成分の濃度の間に一定の關係を要求する平衡の法則に従つてゐるものであるから鋼滓中の遊離成分と未結合成分との平衡は會合に依つて成立すると考へても解離に依つて成立すると考へても同じことである。同じ温度で同じ組成の鋼滓は遊離の酸化物を共融しても、化合物を熔融しても平衡はそれに到達する履歴には無關係であるから何れの場合でも遊離成分も結合成分も濃度は變らない。以下化合物形成を支配する恒数を——一般に行はれてゐる様に——解離恒数と名づけてゐるのは、上の事情を留意してゐるのである。解離恒数は周知の如く⁸⁾、要するに質量作用の法則に於ける平衡恒數に他ならず、問題の反應を簡単に表はす爲 D の字に添字として解離する化合物を書き添へて記す。例へば $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ なるオルソ珪酸鐵の生成又は分解は次の如く書かれる。

$$\frac{(\text{FeO})^2 \cdot (\text{SiO}_2)}{((\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2)} = D_{(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2}$$

冶金の反應を説明するに當つて上述の困難は、今日尙、分析的な方法に依つて鋼滓の遊離成分と結合成分を箇々に分離し、濃度や分子構造を定める事が不可能な點にある。時には、顯微鏡や分別溶解等に依り、二三の化合物の量比を見積る事が出来ることもある。しかし斯様な方法では極めて不確實な結果しか得られぬのみならず、普通の分析的研究と同じく、凝固した鋼滓に對してしか應用出来ない。

¹⁾ Stahl u. Eisen Bd. 51 (1931) S. 359

²⁾ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5 (1931/32) S. 77

³⁾ World Engineering Congress Tokyo 1929, Proceedings Bd. 33, (1931) S. 397; Stahl u. Eisen Bd. 50 (1930) S. 1363; Min. metallurg. Invest. 1927 Nr. 34

⁴⁾ Min metallurg. Invest. Bull. Nr. 34

⁵⁾ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 7 (1933/34) S. 165

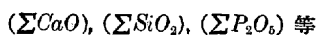
⁶⁾ H. Schenck: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. I. (1927/28) S. 486

⁷⁾ 原著第 2 卷 6 頁参照。

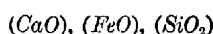
⁸⁾ 原著第 1 卷 21 頁参照。

凝固した鋼滓中では化合物の量も存在の形も溶解時の状態とは全く違つてゐるかも知れないのである¹⁾。

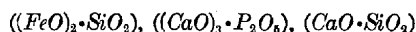
従つて化学分析の結果は、唯、鋼滓に含まれてゐる物質の全濃度、例へば色々の文献の溶解の報告に記されてゐる如き、全石灰量とか全珪酸量を知り得るに過ぎない。分析に依つて見出された結果の特質が、濃度の和なる事を明かにする爲に、和の記號なる Σ を挿入する事とし、例へば鋼滓の石灰、珪酸、磷酸等の全含有量を次の如くあらはす。



これに對して遊離状態、若しくは結合状態で存する鋼滓成分の各々の濃度は夫々の分子式を用ひて書きあらはすべきであり、従つて、遊離の石灰、酸化鐵、珪酸の濃度は



となり、化合物オルソ珪酸鐵、第三磷酸カルシウム、メタ珪酸カルシウムの濃度は



である。しかし多くの場合分子式を正確に定義してしまはしないで、化学結合の状態を添字に依つて指示するに留めた方が便利である。此の方法では濃度は次の如くあらはされる。

- $(Fe)_{FeO}$ 遊離酸化鐵の形で存する鐵
- $(Fe)_{CaO}$ 石灰と酸化鐵の化合物の形で存する鐵
- $(CaO)_{P_2O_5}$ 磷酸石灰の形で存する石灰
- $(MnO)_{SiO_2}$ 珪酸マンガンの形で存する酸化マンガンの等

實際家にとつて興味があるのは分析的に求められる鋼滓の全組成が、鋼浴・鋼滓の化学反應の経過にどんな風に影響するかといふ問題である。そこで我々は分析的に測定された濃度和から、其の構成成分、即ち遊離成分の濃度と、存在する化合物の濃度を分解して求めなければならぬ。

遊離酸化鐵と結合酸化鐵

殆どあらゆる冶金反應を考察する上に是非とも知らねばならぬ最も重要な量は、鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度 (FeO) である。此の量は單に鋼滓の酸化能力を支配するのみでなく、酸化還元現象に基礎を置くあらゆる化学反應に影響をあたへる。更に平衡が略成立してゐると思はれるやうな過程に於て此の量は鋼浴中に酸化鐵が移行して行く事を支配してゐるから、特に重要な意義を持つてゐる。今日では金属材料の性質が、譬へば決定的とは言へない迄も、熔鋼中の酸化鐵含有量に依つて影響を受けるといふ事を多くの人が持つてゐるから鋼の品質と鋼滓の作り方との關係を論ずる爲に鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度を持ち出す事は容易に考へ付く事であらう。

理論的には (FeO) と鋼中の酸化鐵含有量 $[FeO]$ の間の關係は濃度が同じ分子量の化合物に關してゐる限り²⁾、 $\frac{[FeO]}{(FeO)} = L_{FeO}$ なる分配律に支配される筈である。此の法則に相當する二つの濃度間の比例關係は F. Körber 及 W. Oelsen³⁾ が行つた $FeO + Mn \rightleftharpoons$

$MnO + Fe$ なる反應の詳細な研究に依り證明せられ、 (FeO) と MnO のみからなる) 鋼滓中には酸化物同志間に何等化合物を生じない事が明かにされた。此の系に就て見出された簡単な理想的な關係は、鋼滓中の遊離酸化鐵も熔鋼に溶けてゐる酸化鐵も FeO なる分子形に相當すると云ふ假定を確かめるものである。上記の人々に依つて見出された分配恒數 L_{FeO} は温度に依り變化し、此れから先、色々論述をすゝめるにあつて基礎となる重要な量である。

既知の如く鋼滓の化学的分析法に依つて得られるのは二價及び三價の酸化物の形で存する鐵を含む全鐵含有量である。普通酸化程度異なる二種の鐵は、別々に定量し、二價の鐵は酸化第一鐵として、三價の鐵は酸化第二鐵として計算する。三價の鐵の量は、鹽基性鋼滓にあつては大抵鹽基度が大になると共に増加し、石灰を含まぬ酸性鋼滓では斯様な高級酸化物は普通極く少量しか含まれてゐない。

鋼滓中に存する酸化鐵の内、所要の「遊離酸化第一鐵」の形で存在すると見做されてゐる量はどれだけかと云ふ事は、今尙論争されてゐる所である。此の問題は種々の方面から解決が試みられてゐる。今日迄に得られてゐる知識を説明するには夫々鹽基性鋼滓と酸性鋼滓とに分けて行ふのが便利である。

酸性鋼滓 酸性製鋼法の鋼滓は主として三つの物質、即ち珪酸、酸化マンガ、酸化鐵から成る。分析に依つて全含有量たる (ΣSiO_2) 、 (ΣMnO) 、 (ΣFeO) が求められる。其の他に不純物として少量のアルミナと、大抵故意に鋼滓中に入れる石灰 (12% 迄) とを含む。石灰の影響に就ては後に述べよう。同じ組成の鋼を作る場合には、酸性鋼滓の鐵含有量は鹽基性鋼滓よりも多いのが普通であるのに、酸性法に依る鋼の酸化鐵吸收能は酸性平爐の場合の方が脱炭速度が小さいと云ふ事實に示される如く⁴⁾、却つて鹽基性法の鋼よりも僅少な事が知られてゐる。従つて全酸化鐵の中、少部分のみが遊離の形で存在するのであつて、殘部は他の鋼滓成分と化合物になつてゐるのである。鹽基性酸化物 FeO 、 MnO 同志の化合物は考へられぬ⁵⁾ から、珪酸が珪酸鹽となつて酸化鐵と結合するものと考へれば良く説明がつく。

斯様な觀點から嘗つて H. Styri⁶⁾ は、珪酸鹽 $FeO \cdot SiO_2$ の解離恒數を計算して酸性鋼滓の反應性を説明しやうと試みた。其の後著者⁷⁾ も同様の主旨の試みを行つたが、熔融鋼滓内の現象の化学親和力を確實に計算するには、種々の基礎が未だ十分でないといふ事が判つた。新に E. O. Brüggemann⁸⁾ と共に行つた平爐に於ける測定では、熱(力學)的數値から求めた親和力計算の結果を使用せず済み、問題の解決に一步を進めたものと思はれる。

H. Schenck と E. O. Brüggemann は前述した事情、則ち、鋼中の酸化鐵の濃度 $[FeO]$ は分配の法則に依り、鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度と結びつけられてゐるといふ事を利用したのである。略々平衡が成立してゐると思はれる酸性平爐からの試料の $[FeO]$ を測定し Körber-Oelsen の恒數を使用して (FeO) を定める。全濃度

1) 例へば遊離石灰の定量に就ては原著第 1 卷 201 頁参照。最近 W. Jander 及び E. Hoffmann は石灰と珪酸の凝固混合物から CaO 、 $(CaO)_2$ 、 SiO_2 、 $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ 、 $(CaO)_3 \cdot (SiO_2)_2$ 、 $CaO \cdot SiO_2$ 及び SiO_2 を個々に定量する方法を發表してゐる。併し勿論その結果も結晶状態に對してのみ用ひられるので、融液状態にある場合には適用されない。

2) 原著第 1 卷 30 頁及び 136 頁参照。

3) Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseld. Bd. 14 (1932) S. 181-204

Stahl u. Eisen Bd. 52 (1932) S. 133-144, 原著第 1 卷 240 頁。

4) 全鐵含有量を定量する際に前にて機械的に混入せる滴狀或は箔狀の金屬鐵を磁石で除去して置く事は勿論である。

5) 原著第 2 卷 186 頁参照。

6) 前頁に述べた Körber 及び Oelsen の研究では斯かる化合物の存すべき根拠は何處にも無い。

7) J. Iron Steel. Inst. Bd. 108 (1923) S. 189

8) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 4 (1930/31) S. 319-332

9) Untersuchungen in den Stahlwerken der Firma Fried. Krupp A. G., Essen

($\sum FeO$) と (FeO) との差が珪酸鹽として結合してゐる酸化鐵量 (FeO) $_{SiO_2}$ である。もつと詳細な研究¹⁾ に依り、結合状態としてはオルソ珪酸鹽 (FeO) $_2 \cdot SiO_2$ が特に問題である事が知られた。

色々面倒な計算の結果、遊離酸化鐵の濃度と珪酸鹽の濃度間に次の關係式を導く事が出来た。此の式から化學量論的な換算に依つて、容易に珪酸鐵の形で結合せる鐵 (Fe) $_{SiO_2}$ 、酸化鐵 (FeO) $_{SiO_2}$ 、珪酸 (SiO_2) $_{FeO}$ の濃度を知る事が出来る。

$$\frac{(FeO)^2 \cdot (SiO_2)}{((FeO)_2 \cdot SiO_2)} = D_{(FeO)_2 \cdot SiO_2} = \frac{(FeO)^2 \cdot (SiO_2)}{1.82 (Fe)_{SiO_2}}$$

$$= \frac{(FeO)^2 \cdot (SiO_2)}{1.42 (FeO)_{SiO_2}} = \frac{(FeO)^2 \cdot (SiO_2)}{3.39 (SiO_2)_{FeO}} \dots \dots \dots (I)$$

解離恒数が温度に依つて變化する模様は次の如く表はされる²⁾。

$$\log D_{(FeO)_2 \cdot SiO_2} = -\frac{11,230}{T} + 7.76 \dots \dots \dots (Ia)$$

種々の温度に於ける此の式の値は第 15 表に掲げてある。

此の式の中には尙遊離珪酸の濃度 (SiO_2) が含まれてゐるが、此の方面から此の式を利用する事に就ては後に説明する。

鹽基性鋼滓 酸性鋼滓に含まれてゐる 3 主成分の他に、鹽基性鋼滓では更に石灰、マグネシヤ磷酸、アルミナ等の成分が加はる。此他、硫黄とか、弗化カルシウムとか、或はカルシウムカーバイド(電氣爐鋼滓中)も含まれるが、此等の作用は後述する事にしよう。上記の如く我々は全鐵含有量 ($\sum Fe$) の他、多くの場合二價、三價の鐵の濃度も決定する事が出来、其等を $FeO\%$ 或は $Fe_2O_3\%$ に換算して與へてゐる。

鹽基性鋼滓中に含まれる物質の数が酸性鋼滓に比して甚だ多いと云ふ事は遊離酸化鐵量を知る事を著しく困難ならしめて居り、諸文献に所要の濃度の値を求める爲の種々の假定が見出される。多くの人は鋼滓中に存する鐵が全部遊離酸化鐵の形で存在すると見做して居り、譬へこれを明言せずとも鐵の全濃度 ($\sum Fe$) 又は其れから計算される全酸化鐵の濃度 ($\sum FeO$) だけで、無制限に、質量作用の法則の式を樹てんとする様な研究者は全部此の假定を承認して居るのである。

他の論文にも鋼滓中の全鐵量で質量作用の法則を作りあげやうとしてゐるのがある。しかし(此の場合には)鐵の全含有量に對する遊離酸化鐵の割合は他の鋼滓成分が變化すれば變つて來るが、他の鋼滓成分(特に石灰、珪酸、磷酸)が變化せず同じ濃度を保つて居れば、遊離酸化鐵と全鐵量との比例關係は保たれてゐると云ふ制限を假定して居る。此の考は例へば大石³⁾ G. Tamman 及び W. Oelsen⁴⁾, Ed. Maurer 及び W. Bischof⁵⁾, W. Krings 及び H. Schackmann⁶⁾ 等(此等の人々の仕事に就ては尙後述する)が其の代表者で (FeO) と ($\sum Fe$) 間の關係を支配する比例恒数を、質量作用の法則の恒数に含ませて居り、他の鋼滓成分に濃度變化があつて比例恒数が變化した場合にはそれに伴つて質量作用の法則の恒数も變化すると云ふ風に言ひ表はしてゐる。

C. H. Herty⁷⁾ は鹽基性鋼滓中にある酸化第二鐵を平爐の酸化焰が酸化第一鐵を酸化する爲に歸し、金屬に接すれば、酸化第二鐵は $Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3FeO$ なる式に従つて還元せられ、1% の Fe_2O_3 から 1.35% の FeO を生じて、酸化第一鐵含有量を増加せしめると考へた。最近では上述の如く分析的に定量される酸化第二鐵を酸化第一鐵に換算するのは、酸化第一鐵量の 1/5 を超えぬ範圍だけに限定する様に改められ、此を超えた殘の酸化第二鐵含有量は石灰と結合せるものと見做してゐる。

例へば或る鋼滓が 15% の FeO と 4% の Fe_2O_3 を含む場合 Herty に依れば遊離酸化鐵の濃度は次の如く計算される。酸化第一鐵の濃度の 1/5 だけの量、即ち 15/5=3% の酸化第二鐵 Fe_2O_3 が金屬と鋼滓の接觸面で還元せられ 1.35×3=4.05% の FeO が生成する。此れだけが酸化第一鐵含有量に加はる譯で、従つて鋼滓は 15+4.05=19.05% の遊離酸化鐵を含むことになり、殘る 1% の Fe_2O_3 は石灰と結合してゐるのである。

此等の考へ方は鹽基性弧光爐では、酸化焰に依る酸化は第二義的なものであるに拘はらず、その鋼滓に多量に酸化第二鐵が含まれてゐる事と矛盾する⁸⁾。

J. H. Whitney⁹⁾ や T. P. Colclough¹⁰⁾ は、鹽基性鋼滓中に含まれてゐる酸化鐵の幾分かは石灰と結合してゐないに違ひないと考へてゐる。しかし全鐵量が變化せず、石灰含有量が増加した場合に、鋼滓の酸化能力が減少する事を説明しやうとすると此の考は事實にあはない。従つて Colclough は、分析的定量の出来る酸化第一鐵だけが遊離して居り、酸化第二鐵はあまりはつきりと定義出来ぬ鐵酸石灰 (CaO) $_2 Fe_2O_3$ の形で結合してゐると假定した。

しかし二價と三價の鐵に就ての鋼滓分析の結果はあまり信用が出来ぬものである以上、Colclough の計算法は一考を要する。トーマス鋼滓をゆつくり冷却すると、酸化第二鐵が消費されて、酸化第一鐵含有量が増加すると云ふ Ed. Herzog¹¹⁾ の觀察、三價の鐵は分析の際生ずる硫化水素に還元されるといふ J. H. Whitney¹²⁾ の示唆は、鋼滓凝固の際には多くの變化(就中大氣の酸化)が起り得る可能性¹³⁾ と共に、注意を促される點である¹⁴⁾。

斯かる次第で著者の考へる所では分析的に確定し得る鋼滓中の全鐵含有量だけが可なり確實な量であり、二價の鐵三價の鐵を定量する事は比較的理論的價値に乏しく、従つて (FeO)、($\sum Fe$) と他の鋼滓成分の濃度や温度等の間の關係を發展させる事に先づ努力すべきである。

此の方向に試みられた最初の研究¹⁵⁾ の中、優れてゐるのは Riess¹⁶⁾ との協同研究になるものであり——酸性鋼滓の研究の場合

- 7) Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Bd. 73 (1926) S. 1079
Stahl u. Eisen Bd. 46 (1926) S. 1597-1601
Min. metallurg. Invest. Bull. Nr. 58; Stahl u. Eisen Bd. 53 (1933) S. 862.
- 8) 原著第 1 卷 200 頁参照。
- 9) Iron Age Bd. 116 (1925) S. 1031
- 10) The Physical chemistry of Steel-making processes, S. 221 London: Gurney u. Jackson 1925
- 11) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. I. (1927/28) S. 497, Erörterung.
- 12) Iron Age Bd. 116 (1925) S. 1031
- 13) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 3 (1929/30) S. 511
- 14) 原著第 2 卷 35 頁(次回翻譯)参照。
- 15) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 3 (1929/30) S. 505-530
- 16) Neue Untersuchungen in den Stahlwerken der Firma Fried. Krupp A. G., Essen

1) 原著第 1 卷, 184 頁。

2) 解離恒数の温度變化は其後の詳細な研究に依り第 1 卷 186 頁に與へたものと多少違つてゐる。

3) Ber. Nr. 193 des Weltingenieurkongresses, Tokio 1929; Stahl u. Eisen Bd. 50 (1930) 1363

4) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5 (1931/32) S. 75~80

5) Ergebnisse der angewandte physikalischen Chemie, Bd. I, S. 109~197, Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931

6) Z. anorg. allg. Chem. Bd. 206 (1932) S. 337~355

と同じく¹⁾ — 金屬中に溶解せる酸化鐵定量を基礎として行はれた。其の出發點としては次の式を用ひてゐる。

$$(\sum Fe) = 0.78(FeO) + 0.55((FeO)_2 \cdot SiO_2) + (Fe)_{CaO} + (Fe)_{MgO} + (Fe)_{Al_2O_3} + (Fe)_{P_2O_5} + \dots$$

此の式は、鋼滓中の全鐵含有量が、遊離酸化鐵の他、珪素、石灰、マグネシヤ、アルミナ磷酸等との化合物の形で存在する鐵で出來あがつてゐる事を表はしてゐる。

H. Schenck 及び E. O. Bailyglmann の酸性鋼滓に就て得たと同じ解離恒數²⁾ に依つて珪酸鐵の濃度が求められる爲には鋼滓を密度のあまり變らない理想的な溶媒と考へると云ふ假定が必要である。

此の式の他の項では、鐵酸石灰の形に結合してゐる鐵に相當する量 (Fe)_{CaO} が重要である。

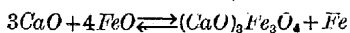
文献³⁾ に依れば、酸化鐵と石灰の間には色々の化合物 (CaO)_mFe₂O₃ の存在する事が記載されてゐる。しかし金屬の存在する所で安定なのは R. Schenck, H. Franz 及び H. Willecke⁴⁾ の測定に依る (CaO)_m(Fe₂O₃)_n なる式フェロ鐵酸石灰であると考へられてゐる。此の化合物をもつと詳細に確定する事は未だ十分出來ぬ所であるが、H. Schenck 及び W. Riess は m と n の價を色々に變へて實際の測定を計算し、最も確らしい結合形式を選び出す事を試みた。そして n > 1 なる値は考へなくとも良い。即ち (CaO)_mFe₂O₃ なる形の化合物が確らしいといふ事が判つた。m の値に關しては驚くべき事に、m=1 から m=4 迄どれでも略同等程度に諸關係を説明し得る事が知られた。此の事は理論的には、鋼滓中には斯様なフェロ鐵鹽 (Ferroferrite) が何種類も存在し、而も、此れを別々に考へて行く事は今の所不可能であると假定すれば、説明出来る。従つて著者は平均値として m=3 を選ぶ事を提唱する。斯うすれば、實際の反應を記述するのに、極めて適してゐる事が判り、次の式が得られる⁵⁾。

$$\frac{(CaO)^3(FeO)^4}{((CaO)_3 \cdot Fe_2O_3)} = (K_{Fe/CaO}) = \frac{(CaO)^3 \cdot (FeO)^4}{2.38(Fe)_{CaO}} = \frac{(CaO)^3 \cdot (FeO)^4}{2.37(CaO)_{Fe}} \dots \dots \dots (II)$$

式中 (K_{Fe/CaO}) は温度に依り次式の如く變化する。

$$\log(K_{Fe/CaO}) = -\frac{39,684}{T} + 27.26 \dots \dots \dots (IIa)$$

(II) 式から直に — 化學量論的因數を使用して — 石灰と結合せる鐵 (Fe)_{CaO} や、鐵と結合せる石灰 (CaO)_{Fe} を求める事が出来る。上式は次の反應方程式に相當する。



然し、他の鐵酸鹽化合物の存在も豫想せられてゐるから、此の式は嚴密に適合するもので無い事を注意せねばならぬ。恒數に括弧を附したのは、恒數の性質に多少經驗的な所のある事を表はす爲である。種々の温度に就て (K_{FeO/CaO}) に對する計算の結果は第 15 表に掲げた。

式から判る様に、遊離酸化鐵の、鐵酸鹽に對する割合は遊離石灰

1) 前頁参照。
2) 前頁式 (I) 及び (Ia) 参照。
3) 原著第 1 卷 198 頁参照。
4) Z. anorg. allg. Chem. Bd. 184 (1929) S. 1-38; 原著第 1 卷 199 頁。
5) 此の式の誘導は CaO·Fe₂O₃ の場合と同様に行ふ。原著第 1 卷 200 頁参照。

の濃度 (CaO) に著しく支配せられる。

マンガン或はニツケルを含む熔鐵を夫々 MnO-FeO 及び FeO-NiO 滓⁶⁾ で被ひ、其の平衡位置を實驗室的に研究せる結果兩者とも鋼滓がマグネシヤやアルミナ等を含んでゐても — 此等は實際の鋼滓中には普通あまり含まれてゐない — 平衡の位置には何等影響を及ぼさない事が判つた。従つて、此等の物質と酸化鐵との化合物は⁷⁾、低温では知られてゐるが、熔融時には完全に分離されてしまふものであらう⁸⁾。

磷酸石灰に比して磷酸鐵は不安定であると思はれるし又 H. Schackmann 及び W. Krings⁹⁾ の研究に依つても鹽基性鋼滓中では、磷酸鐵は生成しない事が判つた。鐵の高級酸化物 (Fe₃O₄, Fe₂O₃) は遊離の状態で、安定に熔融金屬に接してゐる事は出來ないから鋼滓と金屬間の平衡が成立してゐる以上、此等に對して考慮を拂ふ必要が無い。

斯様にして鹽基性鋼滓に就ては遊離酸化鐵の濃度に關して實際の意義を有するものは、鐵酸石灰と珪酸鐵の存在のみであり、他の酸化鐵化合物は全部、無視して差支へぬ程に、解離してゐると考へなければならぬ。そこで此の章の初めに擧げた (Σ Fe) の計算式は次の如く簡單になる。

$$(\sum Fe) = 0.78(FeO) + (Fe)_{SiO_2} + (Fe)_{CaO}$$

珪酸鹽と遊離珪酸

珪酸と云ふものは、鋼滓のあらゆる鹽基法及び兩性酸化物と多少とも安定な化合物を作るものである事を考慮に入れて計算を進めなければならぬ。従つて其の全量としては次式の如くなる。

$$(\sum SiO_2) = (SiO_2) + (SiO_2)_{FeO} + (SiO_2)_{MnO} + (SiO_2)_{CaO} + (SiO_2)_{MgO} + (SiO_2)_{Al_2O_3} + \dots$$

此の中、(SiO₂)_{FeO} は式 (I) に依り、既に判つてゐる。珪酸マンガンの形に結合してゐる珪酸の濃度に關しては H. Schenck 及び E. O. Brüggemann¹⁰⁾ の酸性平爐操業の研究から可なり詳しく調べられてゐる。其の結果に依ると、オルソ珪酸マンガン (MnO)₂·SiO₂ のみが生成して居り、他に知られてゐる色々な珪酸マンガン¹¹⁾ は實際的には完全に解離してゐると考へて、計算すると、觀測に依る平衡位置が良く説明出來、次の式を使用して良い事が判つた。

$$\frac{(MnO)_2 \cdot (SiO_2)}{(MnO)_2 \cdot SiO_2} = D_{(MnO)_2 \cdot SiO_2} = \frac{(MnO)_2 \cdot (SiO_2)}{1.42(MnO)_{SiO_2}} = \frac{(MnO)_2 \cdot (SiO_2)}{3.36(SiO_2)_{MnO}} \dots \dots \dots (III)$$

$$\log D_{(MnO)_2 \cdot SiO_2} = -\frac{18,880}{T} + 19.77 \dots \dots \dots (IIIa)^{12)}$$

6) F. Körber 及び W. Oelsen は MgO 8% 迄、W. Krings 及び H. Schackmann は (Z. anorg. allg. Chem. Bd. 202 (1931) S. 99-112) Al₂O₃ は 30%, MgO は 20% 迄、W. Jander 及び H. Senf は (Z. anorg. allg. Chem. Bd. 210 (1933) S. 316-324) MgO は 12%, Al₂O₃ は 14% 迄の實驗を行つた。
7) 原著第 1 卷 207 頁及び 211 頁参照。
8) 原著第 1 卷 216 頁参照。
9) 原著第 2 卷 153 頁参照、Z. anorg. allg. Chem. Bd. 213 (1933) S. 161-179
10) Untersuchungen in den Stahlwerken der Firma Fried. Krupp A. G., Essen
11) 原著第 1 卷 246 頁参照。
12) 式 (IIIa) も其の後の研究の結果第 1 卷 247 頁に與へたものと異つてゐる。

H. Schenck 及び W. Riess¹⁾ は、石灰の影響も入つて来る様な鹽基性鋼滓に就ても、同じ様な表現をしようと試みた。珪酸石灰に就ては色々のものが知られてゐるが²⁾、鐵冶金の鋼滓に重要なのは、特にオルソ珪酸鹽 $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ とメタ珪酸鹽 $CaO \cdot SiO_2$ であると考へられてゐる。理論的には此等既知の珪酸鹽が熔融時にも、全部存在してゐると考へなければならぬであらうが、Schenck 及び Riess が示す所では、オルソ珪酸鹽が多量に存在してゐるとは考へられぬ様である。而もメタ珪酸鹽は、他の珪酸鹽に比して極めて安定であるから實際上は他の珪酸鹽の存在を考慮に入れる必要がない。W. Krings 及び H. Schackmann³⁾ も實驗室的の爐で研究せる結果、同様の結論を得てゐる。従つてメタ珪酸鹽のみが存在するとして次の關係式を使用出来る。

$$\frac{(CaO) \cdot (SiO_2)}{(CaO \cdot SiO_2)} = D_{CaO \cdot SiO_2} = \frac{(CaO) \cdot (SiO_2)}{1.94(SiO_2)_{CaO}}$$

$$= \frac{(CaO) \cdot (SiO_2)}{2.07(CaO)_{SiO_2}} \dots \dots \dots (IV)$$

$$\log D_{CaO \cdot SiO_2} = - \frac{3,186}{T} + 2.61 \dots \dots \dots (IVa)$$

酸性平爐の研究⁴⁾に依れば、アルミナは理論的には當然珪酸と相互作用を呈すべきであるが、アルミナが普通の鋼滓中にあるよりもずつと高濃度であられぬ限り實際にはあまり重要でない。

Krings 及び Schackmann もアルミナが夫々の平衡に著るしい影響を及ぼす事は確かめてはゐないが、種々の異常性はマグネシヤが安定なメタ珪酸鹽 $MgOSiO_2$ を作る力⁵⁾を有する爲であると考へてゐる。しかし Ed. Maurer 及び W. Bischoff⁶⁾等は H. Salmang 及び F. Schick⁷⁾等の結果と同じく、マグネシヤが酸として作用してゐる様な化合物の出現を想像してゐる。實際にはマグネシヤに依つて平衡が確かに變化するか否かと云ふ事は、まだはつきりした原因が解つて居ない。従つて Schenck 及び Riess は全珪酸量の計算式を一先づ次の如く簡單にし、

$$(\Sigma SiO_2) = (SiO_2) + (SiO_2)_{FeO} + (SiO_2)_{MnO} + (SiO_2)_{CaO}$$

鋼滓中にマグネシヤ含有量が多い場合其の影響は特に補正項を附加して考へる事とした(原著第 2 卷 108 頁参照)。

石灰化合物と遊離石灰

鋼滓中に存する遊離石灰を分析的の方法で定量せんとする試は色色行はれてゐる。しかし譬へ遊離石灰のみを溶かし、他の石灰化合物は何も侵さない様な溶媒を見つける事が出来たとしても、一般に遊離物質の濃度は冷却や凝固に際して、化合物となつて減少し易いものである⁸⁾から其の分析の結果を使用する事は出来ない。

C. H. Hertý⁹⁾ は、全石灰量 (ΣCaO) と、 $(CaO)_3P_2O_5$ 及び $CaO \cdot SiO_2$ の形で結合せる石灰の量との差を遊離石灰量と考へた。これは、磷酸や珪酸は酸化カルシウムのみと結合し、而も兩者とも全く解離せぬ事を前提としてゐる。従つて珪酸鐵、鐵酸石灰並に遊

離珪酸等の存在は全く閉却されて居り、斯うした假定は明かに不適當である。

全石灰量の計算式は次の形を取るものと思はれる。

$$(\Sigma CaO) = (CaO) + (CaO)_{Fe} + (CaO)_{SiO_2} + (CaO)_{P_2O_5} + (CaO)_{Al_2O_3} + \dots \dots$$

此の式の中 $(CaO)_{Fe}$ や $(CaO)_{SiO_2}$ の大小を支配する法則は既に述べた(前頁、式 (II), (IIa), (IV), 及び (IVa))。

磷酸石灰化合物の濃度や分子の形を知る事は 磷の反應によつて極めて重要である。後に詳しく説明する様に¹⁰⁾、磷酸は四磷酸鹽 $(CaO)_4P_2O_5$ の形で存在すると考へられて居り、従つて次式が得られる。

$$(CaO)_{P_2O_5} = 1.57(\Sigma P_2O_5)$$

アルミナが熔融鋼滓中で石灰に作用する力が相當強いかどうか¹¹⁾と云ふ問題はまだ意見がまちまちである。アルミナの含有量が高い場合には Ed. Maurer 及び W. Bischoff も W. Krings 及び H. Schackmann も共に鹽基性鋼滓のマンガン平衡が變化する事を認めてゐるが、此れに就ては尙後に述べる¹²⁾。普通程度アルミナを含む(約 3% Al_2O_3 迄)鋼滓にあつては、此の種の影響が有効であるとは思はれぬから、普通鋼滓に對する全石灰量の計算式は次の如き簡單な形にするのが正しいであらう。

$$(\Sigma CaO) = (CaO) + (CaO)_{Fe} + (CaO)_{SiO_2} + (CaO)_{P_2O_5}$$

遊離及び結合酸化マンガン

鐵冶金の鋼滓にあつては、酸化マンガンの化合物としては珪酸鹽のみを考へれば良く、其の中でも特にオルソ珪酸鹽¹³⁾の存在のみを記せば良い。従つて全マンガン量の計算式は次の如くなる。

$$(\Sigma MnO) = (MnO) + (MnO)_{SiO_2}$$

此の式の第二項は式 (III) に依つて求められる。

式 (III) を上述の計算式に入れると次の如くなる。

$$(\Sigma MnO) = (MnO) + (MnO)^2 \frac{(SiO_2)}{1.42 D_{(MnO)_2 \cdot SiO_2}}$$

全酸化マンガンと遊離酸化マンガンの濃度には此の式の示す如く比例關係が存しない事を今後の論述¹⁴⁾の便宜上附加して置く。

マンガンの高級酸化物は製鋼の鋼滓中には見出されない¹⁵⁾。

磷酸鹽

全濃度 (ΣP_2O_5) なる鋼滓中の磷酸は實際は完全に磷酸鹽の形で存在し、遊離の磷酸は殆ど存在しない¹⁶⁾。鋼滓中の鹽基性酸化物が全部、磷酸鹽を形成する能力があるか否かの問題は、化合物の安定度關係を考慮した結果、鹽基性平爐滓やトーマス鋼滓の如き普通の石灰を含有した鋼滓中では、磷酸は唯石灰とのみ結合してゐると云へる様である¹⁷⁾。此の考は今日一般に行はれて居り、唯、脱磷の媒劑として三磷酸石灰 $(CaO)_3P_2O_5$ が出来るか、四磷酸石灰 $(CaO)_4P_2O_5$ が出来るかと云ふ問題だけが尙議論の餘地があるのである。多くの人々は金屬と鋼滓間の平衡を、三磷酸石灰が生ずるとして説明して

1) Neue Untersuchungen in den Stahlwerken der Firma Fried. Krupp. A. G., Essen
 2) 原著第 1 卷 214 頁参照。
 3) Z. anorg. allg. Chem. Bd. 206 (1932) S. 352
 4) H. Schenck u. E. O. Brüggemann. 註 1) 参照。
 5) 原著第 1 卷 217 頁参照。
 6) Ergebnisse der angew. physik. Chemie, Bd. I, S. 109-197 Leipzig.
 7) Archiv, Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) S. 299-316.
 8) 原著第 1 卷 201 頁。
 9) Min metallurg. Invest. Bull. Nr. 34.

10) 次頁及原著第 2 卷 152 頁参照。
 11) 原著第 1 卷 218 頁。
 12) 原著第 2 卷 100 頁。
 13) 原著第 1 卷 246 頁。
 14) 原著第 2 卷 97 頁。
 15) H. Salmang: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 3 (1929/30) S. 513.
 16) 磷酸は蒸氣壓が高いから普通の工業的鋼滓中に磷酸が遊離状態で多量に存在してゐるとは考へられぬことである。
 17) 原著第 1 卷 260 頁及第 2 卷 153 頁。

る¹⁾が、Ed. Maurer 及び W. Bischof²⁾は、彼等のマンガン及び磷の平衡に関する研究の結果を基礎として、鹽基性鋼滓中の主なる磷酸化合物は四磷酸石灰であると云ふ結論を導き出してゐる。

G. Trömel³⁾の報告せる石灰-磷酸系の状態圖に依れば、上記の磷酸鹽は二つとも十分安定である事が判る。H. Schenck 及び W. Riess が磷の反應の平衡を三磷酸鹽が存在するとしても、或は四磷酸鹽が存在するとしても、どちらでも殆ど同じ様に説明出来る事を示したのは、此れと良く一致する。此の際遊離石灰と酸化鐵の濃度は前述の式に従つて結び合せて求め此れを基として質量作用の法則の式を作つた。此の事から次の様に結論する事が出来る。鹽基性鋼滓中には兩種の磷酸鹽が存在するが唯數學的記述を簡單ならしめると云ふ理由から、單に四磷酸鹽のみが存在すると假定し、磷酸濃度の計算式として次の式を選ぶ。

$$(\Sigma P_2O_5) = (P_2O_5)_{cao}$$

従つて

$$(CaO)_{P_2O_5} = 1.57(\Sigma P_2O_5)$$

マグネシヤ、アルミナ及び化學的にあまり重要ならざる鋼滓成分

マグネシヤやアルミナの存在が熔鋼と鋼滓の交互作用に意味を有するのは此等の物質が他の鋼滓成分と化合物を作り、其の爲に、質量作用の法則の式に入れるべき⁴⁾ (FeO), (MnO), 及び (SiO₂) 等の遊離濃度量が減少する様な場合である。此等の濃度量が影響を受けぬならば、MgO や Al₂O₃ は實際的には中性の鋼滓稀釋剤と見做して差支へない。此れは此の両者が互に化合物 (スピネル類⁵⁾) を作る場合にもあてはまる。上述の説明に依り⁶⁾, Mg や Al の酸化物は普通の濃度範囲にある限り、此の意味で中性と考へ得るのであるが後に説明する如くマンガン反應の平衡は鋼滓のマグネシヤ含有量に依つて支配せられるのである。しかし差當り此の影響の考慮は補正項を設けるに留めて置く。

中性の稀釋剤としては、更に螢石 (弗化カルシウム CaF₂) があ

¹⁾ 鹽基度計算の項参照。

²⁾ Ergebnisse der angew. physik. Chemie (Leipzig 1931) Bd. I. S. 128

Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 6 (1932/33) S. 415

³⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg, Düsseld. Bd. 14 (1932) S. 25

⁴⁾ 原著第 2 卷 6 頁。

⁵⁾ 原著第 1 卷 219 頁。

⁶⁾ 前頁参照。

る。此れは屢々鹽基性鋼滓の流動性を増し融點を低下させる爲に附加せられる。恐らく此の物質は一部珪酸と作用して、弗化珪素を作るらしい (2CaF₂+SiO₂→2CaO+SiF₄)。しかし此の化合物は揮發性であるから、石灰や珪酸の濃度計算の式に考慮に入れる必要は無い。アルミナ (ボーキサイトとして) や螢石を鹽基性平爐滓に屢々附加するのは、此等の物質が鋼滓の流動度を高める能力があるからである。特に螢石は此の作用が著しく、鋼滓の粘性に及ぼす影響は Hartmann⁷⁾ に依り、簡単に實驗室内でも證明されてゐる。アルミナの作用は此れに比して甚だ弱い。Hartmann に依れば、アルミナは状況に依つては粘性を増加させる様な結果になる事さへある。

電氣爐中で出来るカルシウムカーバイド CaC₂ も、他の鋼滓成分に對し中性と考へられる。

最後に鋼滓不純物としてアルカリ酸化物 (Na₂O, K₂O) がある。此等は鹽基性であるから、一部珪酸鹽として存するものと考へねばならぬ。しかし鋼滓中のアルカリ酸化物の濃度は全部加へても、非常に小さく、1% を越える事がないから、此れは無視し得る。しかし往々アルカリに富んだ硝子屑を使用して作る高周波爐の鋼滓は例外である。此の場合にどれほどアルカリ珪酸鹽が出来るかと云ふやうな事は未だ判つてゐない。

第 15 表 反應速度の算出に必要な諸恆數(一部)

(1527°C 以下の溫度に對する値は外挿法に依りて求めた故稍不確實である)

t°C	T	(I) D _{(FeO)₂·SiO₂} log	(II) D _(KFeO/CaO) log	(III) D _{(MnO)₂·SiO₂} log	(IV) D _(CaO·SiO₂) log
1,477	1,750	21.9 + 1.34	3.8 × 10 ⁴ + 4.58	0.96 - 0.02	6.3 + 0.79
1,502	1,775	26.9 1.43	7.9 " 4.90	1.3 + 0.13	6.7 0.82
1,527	1,800	33.1 1.52	1.6 × 10 ⁵ 5.21	1.9 0.28	7.0 0.84
1,552	1,825	40.8 1.61	3.3 " 5.52	2.7 0.43	7.3 0.86
1,577	1,850	49.0 1.69	6.5 " 5.81	3.7 0.57	7.8 0.89
1,602	1,875	58.9 1.77	1.3 × 10 ⁶ 6.10	5.0 0.70	8.2 0.91
1,627	1,900	70.8 1.85	2.3 " 6.37	6.8 0.83	8.6 0.93
1,652	1,925	85.1 1.93	4.5 " 6.65	9.2 0.96	9.2 0.96
1,677	1,950	100.0 2.00	8.1 " 6.91	12.0 1.09	9.6 0.98
1,702	1,975	118.0 2.07	1.5 × 10 ⁷ 7.17	16.0 1.21	10.0 1.00

⁷⁾ 鋼滓分析の際は SiF₄ の生成を考慮する必要がある。然らざれば珪酸含有量が少に出て来る恐れがある。

⁸⁾ Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 564~572

磷酸鹽被膜に依る鐵鋼の防錆處理方法に関する研究

(大倉幸雄・吉田稻雄: 住友金屬研報 4 (昭 17) 667) 鐵鋼の防錆處理方法として Al, Cr, Mn, Zn, Cd, Fe の磷酸鹽の各單獨並に 2 種以上組合せ被膜の性質並に良好なる磷酸鹽浴に對する各種鹽類並に有機酸添加の影響に就て實驗した結果は

Al 及び Cr を含む磷酸鹽にては良好なる被膜が得難く Mn, Cd, Fe, Zn を單獨又は組合せたるものが良好で其の效果の順位は Mn, Zn, Cd, Fe の如く金屬イオンの電化列と一致する。次に Mn, Zn, Cd, Fe 相互の比を種々に變化せしめ 2~4 種組合せたる結果 Mn-Zn 及び Zn-Cd が夫々 7:3 の状態に於て最も效果大なることを知れり。

Mn:Zn (7:3) 及び Zn:Cd (7:3) の磷酸鹽浴に對して各種金屬鹽類及び有機酸を添加せるに蓴酸鹽が特に有效にして Mn-Zn は蓴酸マンガン及び蓴酸亜鉛により又 Zn-Cd は蓴酸カドミウム及び蓴酸マンガンに依りて被膜が著しく改良せられる。更に此等蓴酸鹽の添加量に就ては Mn-Zn に對しては蓴酸マンガンの添加は蓴酸亜鉛に優り蓴酸マンガン 2~8% が有効であり Zn-Cd に對しては蓴酸カドミウムに比して蓴酸マンガンが遙かに有効で添加量増加と共に效果大なる傾向がある。

要之本實驗結果より Mn-Zn (7:3) 磷酸鹽に對して 2~8% 蓴酸マンガンを添加せる浴にて處理せる被膜は單に磷酸鹽のみにて處理せる被膜に比して著しく防錆效果大なり。 (抄録)