

翻譯

鋼滓の物理化學的性質 (II)

H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse

Bd. II.

Physikalisch-chemische Natur der Schlacken: Quantitative Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der „freien“ Komponenten und der Gesamtzusammensetzung der Schlacke. S. 32~44.

荒井洋一譯

4. 鋼滓の“遊離”成分の濃度と全成分との量的關係

前章に於ては、鋼滓中に存する化合物及其の化合物を生成(解離)しようとする傾向に就て明かにしたから次には種々の鋼滓に於て“遊離”成分の數値をどれ位に見積るか云ふ問題を解くことに移らう。

批判的に次のやうに云へる。即ち本章の始め(前回翻譯)の表に掲げて置いた如く確に存在の可能性がある且化學的作用にとつて重要なものとして後で考慮して見たいと思ふやうな化合物は比較的少數で、大抵の化合物はその存在を無視し得る程、十分解離してゐると考へて宜しい。二三の化合物に關するこの假定は諸研究室より發表せられた比較的簡単な平衡系の實驗結果、その根據と支持を得てゐるし、その他の化合物も操業實驗の結果を考察するやうな場合には考慮の對象とならないことが認められてゐる。

さて此處に注意すべきは、操業實驗又稀に研究室の實驗も良く検討して見ると、この一部は完全に平衡状態になつて居なかつたり又一部は試料の採取、分析及溫度測定の不確實さに起因する或程度の誤差を示すのが普通である。かくてこの場合には此處に考慮せられなかつた化合物の影響がその誤差範囲内で致して來る事も考へられ又此等を考慮しなかつた結果、現存と考

へられてゐる化合物の生成傾向を記述する式(I)~(IV)には不確實な點があることも容認される。云ふ迄もなくこれは純理論的に批判を加へた場合のことであり、これに反して理論金屬學の應用といふ側からすれば、或程度の假定とか無視省略とかが正しいか否かといふ問題は現在迄の計算の根據が操業上の經驗を實證し過程に對する認識をより深くし或は化學的諸現象の影響を意識するのに十分であるか否かといふ觀點から決定せられるのである。

遊離濃度より全濃度の算出

最も重要な成分の全濃度を次のやうな計算式に依つて遊離成分の濃度と化合成分の濃度とに分解する。

$$(\Sigma Fe) = 0.78(FeO) + (Fe)_{CaO} + (Fe)_{SiO_2} \quad (a)$$

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

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

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

この外に尚磷酸鹽として結合してゐる石灰を含めぬ點で (ΣCaO) と區別し、次の如き全濃度 $(\Sigma CaO)'$ を加へたいと思ふ。

$$(\Sigma CaO)' = (CaO) + (CaO)_{Fe} + (CaO)_{SiO_2} \quad (c')$$

磷酸の完全なる化合物を四磷酸カルシウムと假定するならば(前回翻譯參照) $(CaO)_{P_2O_5}$ は極めて容易に算出される。即ち

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

第2表 假定遊離濃度より全濃度の算出方式

$(\Sigma Fe) =$	$(\Sigma SiO_2) =$	$(\Sigma CaO) =$	$(\Sigma MnO) =$	關係式の番號
$0.78(FeO)$	(SiO_2)	(CaO)	(MnO)	假定に依る 式(I) 式(II) 式(III) 式(IV)
$+$	$+$	$+$	$+$	
$(Fe)_{SiO_2} \left(= \frac{(FeO)^2 (SiO_2)}{1.82 \cdot D_{(FeO)_2 SiO_2}} \right)$	$(SiO_2)_{FeO} \left(= \frac{(FeO)^2 (SiO_2)}{3.39 \cdot D_{(FeO)_2 SiO_2}} \right)$	$(CaO)_{Fe} \left(= \frac{(CaO)^2 (FeO)^4}{2.37 \cdot (K_{Fe/CaO})} \right)$	$(MnO)_{SiO_2} \left(= \frac{(MnO)^2 (SiO_2)}{1.42 \cdot D_{(MnO)_2 SiO_2}} \right)$	
$+$	$+$	$+$	$+$	
$(Fe)_{CaO} \left(= \frac{(CaO)^3 (FeO)^4}{3.38 \cdot (K_{Fe/CaO})} \right)$	$(SiO_2)_{MnO} \left(= \frac{(MnO)^2 (SiO_2)}{3.36 \cdot D_{(MnO)_2 SiO_2}} \right)$	$(CaO)_{SiO_2} \left(= \frac{(CaO) (SiO_2)}{1.94 \cdot D_{CaO \cdot SiO_2}} \right)$		
$+$	$+$	$(CaO)_{P_2O_5} \left(= \frac{(CaO) (SiO_2)}{2.07 \cdot D_{CaO \cdot SiO_2}} \right)$		
$= (\Sigma Fe)$	$= (\Sigma SiO_2)$	$= (\Sigma CaO)'$	$= (\Sigma MnO)$	
		$+$		
		$(CaO)_{P_2O_5} = (1.57(\Sigma P_2O_5))$		
		$= (\Sigma CaO)$		

$$(\Sigma CaO) = (\Sigma CaO)' + 1.57(\Sigma P_2O_5)$$

(ΣCaO)' なる量を考慮する方が色々の目的に便利なることはその内に判るであらう。

全濃度と遊離濃度との相互關係を確立する最も簡単な方法は先づ遊離濃度の大きさ即ち (FeO), (SiO), (CaO) 及び (MnO) に就て任意の假定を設け、これから式 (I)~(IV) に依て全濃度を表はす式 (前回翻譯参照) の各項の濃度を算出することである。この爲に此等の式を垂直に書き換へ〔式 (I)~(IV) を使用して〕第 2 表の如き結果を得る。

恒数 $D_{(FeO)_2 \cdot SiO_2}$, ($K_{Fe/CaO}$), $D_{(MnO)_2 \cdot SiO_2}$ 及 $D_{CaO \cdot SiO_2}$ は第 15 表より得られる。

實例; 遊離濃度を次の様に假定する (重量パーセント)。

$$(FeO) = 6.0; (SiO_2) = 7.0; (CaO) = 25.0; (MnO) = 3.0.$$

1627°C (= 絶対温度 1900°) に就て計算を行ふ。この温度に於ては諸恒数の値は次の様になる。

$$D_{(FeO)_2 \cdot SiO_2} = 70.8; (K_{Fe/CaO}) = 2.3 \cdot 10^6; D_{(MnO)_2 \cdot SiO_2} = 6.8; D_{CaO \cdot SiO_2} = 8.6.$$

(ΣFe)	(ΣSiO_2)	(ΣCaO)'	$\Sigma (MnO)$
0.78·6.0	7.0	25.0	3.0
+	+	+	
$\frac{6.0^2 \cdot 7.0}{182 \cdot 70.8}$	$\frac{6.0^2 \cdot 7.0}{3 \cdot 39 \cdot 70.8}$		+
+			
$\frac{25^2 \cdot 6.0^4}{2 \cdot 38 \cdot 2.3 \cdot 10^6}$	+	$\frac{25^2 \cdot 6.0^4}{2 \cdot 37 \cdot 2.3 \cdot 10^6}$	
	$\frac{3.0^2 \cdot 7.0}{3 \cdot 36 \cdot 6.8}$	+	$\frac{3.0^2 \cdot 7.0}{1 \cdot 42 \cdot 6.8}$
	+		
	$\frac{25.0 \cdot 7.0}{1 \cdot 94 \cdot 8.6}$	$\frac{25.0 \cdot 7.0}{2 \cdot 07 \cdot 8.6}$	
(ΣFe) = 4.68 + 1.96 + 4.09 = 10.73	(ΣSiO_2) = 7.0 + 1.05 + 2.79 + 10.52 = 21.36	(ΣCaO)' = 25.0 + 4.11 + 9.87 = 38.98	(ΣMnO) = 3.0 + 6.60 = 9.60

この上に鋼滓が例へば (ΣP_2O_5) = 1.5% 程の磷酸を含有するとすれば、

$$(\Sigma CaO) = (\Sigma CaO)' + 1.57(\Sigma P_2O_5) = 38.98 + 1.57 \cdot 1.5 = 41.33.$$

然し次の様な點には注意すべきである。即ち上の例では (Fe)_{CaO} は 4.09% となる。此の鐵の部分は吾人の見解に従へば (CaO)₂· Fe_2O_3 として存在し、1.36% が二價の鐵に、2.73% が三價の鐵に相當するものである。遊離酸化鐵及珪酸鹽として結合せる鐵は二價である。従て全部で 8.0% Fe^{2+} と 2.73% Fe^{3+} となり、これは普通の換算法に従て 10.2% FeO 及 3.9% Fe_2O_3 となるものである。二價と三價の鐵の割合が此れ位になるのは實際の鹽基性鋼滓で屢々見出される所であるが、此れでは遊離酸化第一鐵を幾ら含むかと云ふ事には何等指示を與へない。従て二價及三價の鐵を上記の如くして算出する事は別に價值無き事であり、二價の鐵を化學分析で測定し此れを以て鋼滓の遊離酸化第一鐵含有量を求めると云ふ方法は信頼出来ない。従て一般には上記の如く全鐵量から FeO と Fe_2O_3 を各々求める計算は行はない事とし、唯、石灰を含有せぬ酸性鋼滓の場合は三價の鐵を含まぬから、全鐵量は (1.28 を乘じて) 酸化第一鐵に換算され斯くて遊離及珪酸鹽として結合せる酸化第一鐵を包含する全濃度 (ΣFeO) が得られる。

尙計算された全濃度が 100% に達しないと云ふ場合は注意を要す

る。酸化第一鐵と第二鐵を分けて計算する事に意味があるのは此の場合だけである。計算の結果次の如くなつたとする。

$$(\Sigma Fe) = 10.73 \left\{ \begin{array}{l} 10.20\% FeO \\ 3.90\% Fe_2O_3 \end{array} \right\} \text{に相當する。}$$

$$(\Sigma SiO_2) = 21.36\%$$

$$(\Sigma CaO) = 41.33\%$$

$$(\Sigma MnO) = 9.60\%$$

$$(\Sigma P_2O_5) = \frac{1.50\%}{87.89\%}$$

残りの鋼滓成分は唯酸化鐵、珪酸、石灰、酸化マンガン及磷酸と化合物を作らず、鋼滓内部の反應によつて中性と見做される様なものに過ぎない。斯る“中性成分”はその濃度とを (ΣNK) であらはすこととするが、前に述べた如く特に高い濃度を有しない限り、譬へば、 MgO , Al_2O_3 , CaF_2 , CaS 及 CaC_2 等がそれである。

遊離濃度と全濃度の相互關係の圖示

前節に於ては遊離濃度の知識を前提として全濃度を算出した。其の逆の方法、即ち化學分析に依て得られた全濃度よりその遊離濃度を知ることは更に重要なことである。斯様な問題は實際上計算にては殆ど解決せられない。勿論原則的には分析的數値より遊離濃度の計算が出来る式は作られて居る。然しこの際その式は高次のものとなり、非常に煩雜で、且詳細な試料の計算に依てのみ解くことが出来るのである。

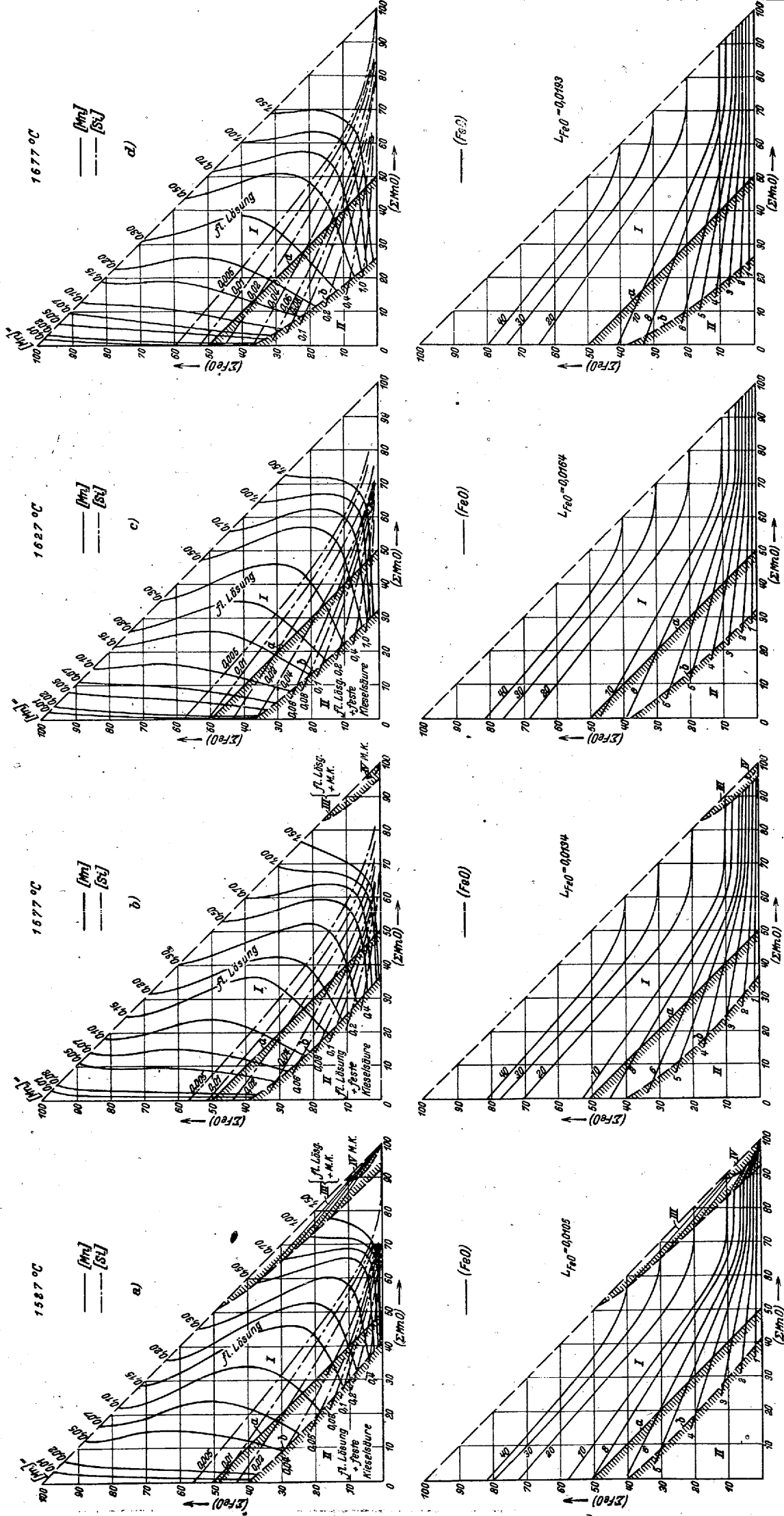
斯様な理由から、所要の關係を知る爲に使用可能な唯一の方法として残るものは種々の圖示的方法だけである。特に石灰を含有しない、酸性鋼滓の場合の圖示は第 1 表 a-d¹⁾ にあり、酸化鐵、石灰、珪酸、酸化マンガン、磷酸及前述の“中性成分”等からなる、あらゆる鋼滓に對する圖示は第 II—IV 表に收めてある。今よりこの圖表に依て最も重要な酸化鐵と石灰の“遊離”濃度、(FeO) 及 (CaO) に就て詳論しようと思ふ。

石灰を含有せざる酸性鋼滓の遊離酸化鐵、第 1 表 a-d の下の四圖は四つの夫々相異なる温度に對し、全濃度 (ΣFeO) と (ΣMnO) とを軸としてあらはした等 (FeO) 値曲線である。100% から差引いた殘餘は珪酸である。

此の曲線から全酸化鐵量 (ΣFeO) が同一なる時、鋼滓は酸化マンガン量 (ΣMnO) が增大するに従て次第に多量の遊離酸化鐵を含有すると云ふことが判る。又此れに依て酸化マンガン量が增大する結果、全珪酸量も低下し、又珪酸マンガンが著しく生成される結果遊離珪酸量も亦低下すると云ふ見解に定量的な説明があたへられ、従て酸化鐵との化合に用ひられる珪酸部分は減少する。

圖中の曲線は何れも一様に描かれてゐるが此れは鋼滓が均質な融液状を呈しその濃度範圍が第 1 表の圖中で飽和珪酸融液の他に固態珪酸の存在する領域 II と區別して I と記した部分にある場合のみ適用されるのである。第 1 表の兩領域の限界曲線 (飽和曲線) は F. Körber 及 W. Oelsen²⁾ の最近の測定に依れば可なり正確に (ΣSiO_2) = 50% の所に存し、a と記してあるが、C. H. Herty³⁾ 及其の協同研究者は此れよりも幾分高目の位置 b にあり、温度と共に變化する事を認めた。工業的に用ひられる酸性鋼滓は常に微量の不純物を含有して居るから、その飽和曲線は a と b との間にある様である。領域 III に於ては熔融珪酸溶液と共に FeO - MnO -混晶が現れ、領域 IV に於ては混晶のみとなる。然し此の兩領域の限界曲線は尙不確實であるが、Herty の研究に依て描いたものである。

Für 1527, 1577, 1627 und 1677°C

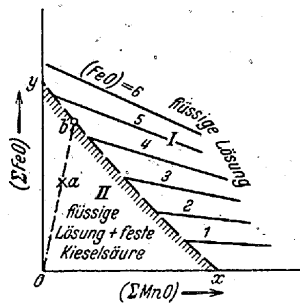


Obere Teilbilder: Die Gleichgewichtskonzentrationen von Mangan [Mn] und Silizium [Si] im flüssigen Eisen unter FeO—MnO—SiO₂-Schlacken.

Untere Teilbilder: Die Konzentration (FeO) des freien Eisenoxyduls in FeO—MnO—SiO₂-Schlacken.

Entstanden aus Betriebsuntersuchungen über die Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte im sauren Siemens-Martin-Ofen von H. Schenck und E. O. Brüggemann. (Die Sättigungsgrenzen der Schlacken für Kieselsäure sind gezeichnet nach den Untersuchungen von F. Körber und W. Oelsen (e), sowie von C. H. Herty jr. und Mitarbeitern (b)).

析出珪酸の存する場合、(領域 II) 遊離酸化鐵の濃度を如何にして求めるかを、第1表の圖を概略的に表した第6圖に依て説明しよう。此の圖に於ては曲線 x-y で均質融液の領域との境とする。不均質な鋼滓が點 a の組成を有するとし、a を通つて坐標系の原點から曲線 x-y 迄直線を引く、その直線と x-y との交點 (b 點) が熔融状態にて存する鋼滓部分及これに含有される遊離酸化鐵の組成をあたへる。鋼滓の酸化能力の判断は唯融液狀の部分のみで決定されるが第6圖に依れば此れは凡そ 45% の遊離酸化鐵を含有する。



第 6 圖

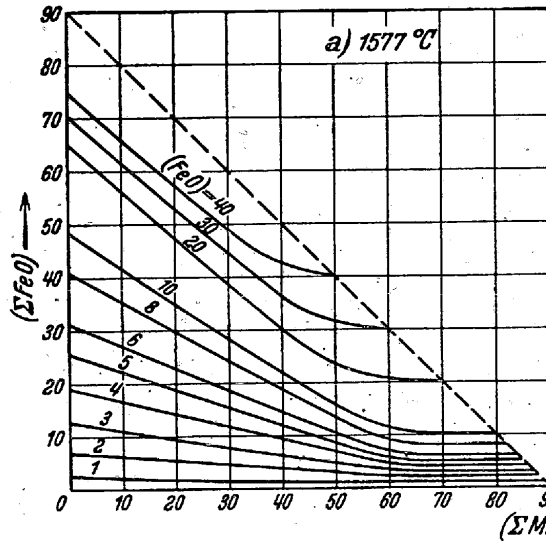
異相をなす酸性鋼滓中の遊離酸化鐵濃度の求め方 (概略圖)

この線圖的方法は、遊離酸化鐵の濃度が熔融液と過剰に存在する固態珪酸との量の比に無関係であると云ふ4), 5) 事情に基づくものである。

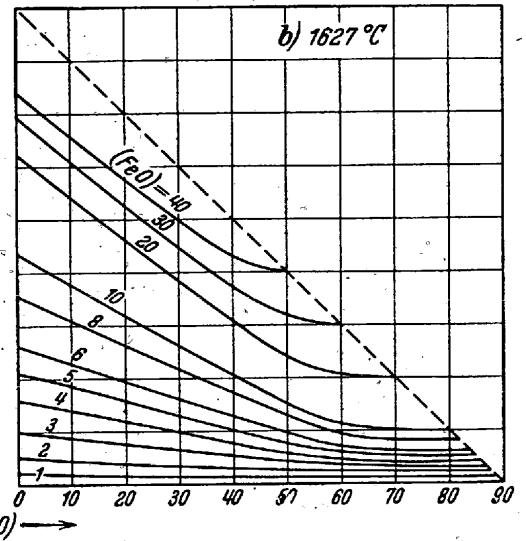
(FeO) が斯様にして求められてみると (全酸化鐵量が同一なる時は) 不均質鋼滓中に存する遊離酸化鐵は酸化マンガン濃度が増す程次第に減少するといふ事が確認される。斯る現象は均質熔融鋼滓の場合に於ける關係と逆である (第7圖を参照)。

温度が上昇するに従つて全濃度同一な鋼滓中の遊離酸化鐵は第1表から得られた第7圖に示す如く (化合物の解離が増大する爲に) 増大する。

中性混合物 (Al₂O₃) が酸性鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度に及ぼす影響は第1表を作製するのと同じ方法で算出される^{*)}。第8圖 a 及 b は 10% の中性成分を含有する鋼滓に對する關係を示すものである。第1表と比較する時は珪酸を中性成分で置きかへると (珪酸鹽生成が減少する爲に) (FeO) の増大を來すことが知られる。中性成分の量が不定なる時には (FeO) の算出が面倒になるが此を避ける爲に實際には近似式が使用される、即ち



第 8 圖 a



第 8 圖 b

10% の中性成分を含有する FeO-MnO-SiO₂ 鋼滓中の遊離酸化鐵

$$(FeO) = (FeO)_{第1表} \left(1 + \frac{(\Sigma NK)}{100} \right)$$

但、(ΣNK) は中性成分の濃度量であり、(FeO)_{第1表} は、(ΣFeO) 値及 (ΣMnO) 値があたへられた時第1表より読み取られた遊離酸化鐵量である。

石灰含有鋼滓中に存する遊離酸化鐵 次に述べる所は時折りは石灰を附加する酸性鋼滓にも又平爐トーマス轉爐及電氣爐等の鹽基性鋼滓にも及ぼし得るものである。

先づ總てこれ等の鋼滓は前述の意味に於ける“中性成分”の外に遊離酸化鐵の濃度に部分的に非常な影響を與へる多くの成分を含有して居る。そこで温度の外に次の様な濃度量を考慮に入れなければならない。

$$(\Sigma Fe), (\Sigma CaO), (\Sigma SiO_2), (\Sigma MnO) \text{ 及 } (\Sigma P_2O_5)$$

温度一定なる時は此等の5箇の變數は前に述べた次の簡單な式に従ひ (ΣCaO)' なる量を導入する事に依て四箇に減らされる。

$$(\Sigma CaO)' = (\Sigma CaO) - 1.57 (\Sigma P_2O_5)$$

斯くて温度と共に次の4ヶの變數

$$(\Sigma Fe), (\Sigma MnO), (\Sigma CaO)' \text{ 及 } (\Sigma SiO_2)$$

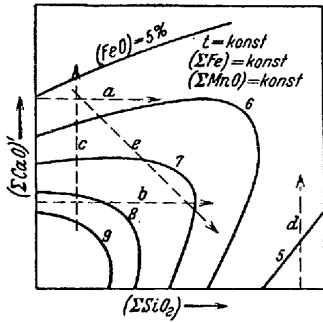
が遊離酸化鐵の濃度を決定する事になる。

斯して求められた關係を温度 1527, 1577 及 1627°C に就て示したものが第 II-IV 表である。

各表は 5 箇の横の組と 4 箇の縦の組の 20 箇の圖から成つて居る。縦の各組は鋼滓の全鐵含有量が夫々 [(ΣFe)=5, 10, 15 及 20] に一定された場合にあたり、横の各組は酸化マンガン量が夫々 [(ΣMnO)=5, 10, 15, 及 20] なる鋼滓に關するものである。従て夫々の圖に於ては、2 箇の變數が確定してゐるので、その他の二つの變數 (ΣCaO)' 及 (ΣSiO₂) が縦坐標或は横坐標にとつてあるのである。

更に指示して置かねばならぬことは、此等の表は此れを作る基礎となつた諸研究に依りマグネシヤアルミナが普通現れて來る濃度 (MgO 約 7%, Al₂O₃ 約 4%) を著しく越えない程度の鋼滓に對してのみ有効であると云ふことである。

各圖に示された等遊離酸化鐵濃度の曲線を、第9圖にもう一度概略圖としてあらはしてみた。かうして見ると同じ温度で全鐵量同一



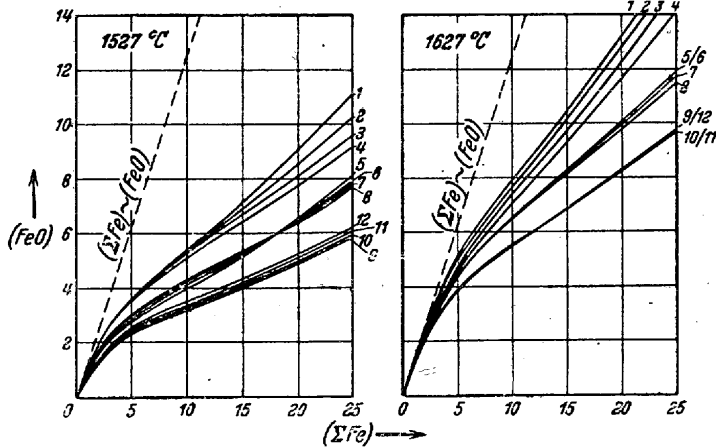
第9圖

鋼滓中の遊離酸化鐵の反應の例示

なる鋼滓でも遊離酸化鐵濃度は $(\Sigma CaO)'$ 及 (ΣSiO_2) の絶對量に依て可なり廣い範圍に變動することが判る。

今より個々の圖を比較し遊離酸化鐵の濃度が種々の變數の變化により、どの程度の影響を受けるかを研究することにする。

全鐵量 (ΣFe) と (FeO) の關係を二つの溫度に對し組成異なる12箇の鋼滓に就て第10圖に示した、第10圖には同時に、



第10圖

種々の鋼滓に就て遊離酸化鐵の濃度と全鐵量との關係

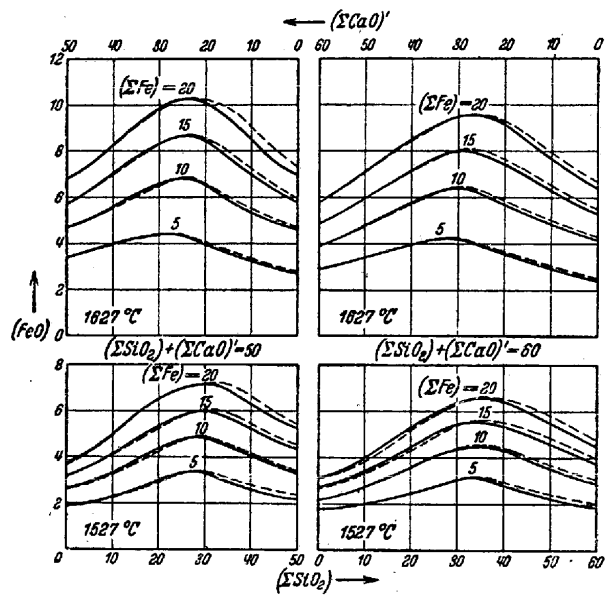
鐵の全部が遊離酸化物として存する場合を直線(破線)で示してある。 (ΣFe) と (FeO) との間には直線的な比例關係は明かに存しない、従て理想的な質量作用の法則が成立するとしても (FeO) の代りに (ΣFe) を(平衡恒數⁷⁾の中に比例恒數を關聯させて)用ひることは出来ない。

第3表 酸化マンガン含有量の異なる種々の鋼滓の遊離酸化鐵濃度

$(\Sigma MnO) \rightarrow$			0			5			10			15			20		
(ΣFe)	$(\Sigma CaO)'$	(ΣSiO_2)	(FeO)			(FeO)			(FeO)			(FeO)			(FeO)		
			1527°	1577°	1627°	1527°	1577°	1627°	1527°	1577°	1627°	1527°	1577°	1627°	1527°	1577°	1627°
5	20	10	3.7	4.35	4.85	3.75	4.4	4.9	3.7	4.4	4.95	3.7	4.4	5.0	3.7	4.45	5.05
		20	3.5	3.9	4.3	3.75	4.05	4.4	3.65	4.2	4.5	3.7	4.2	4.6	3.7	4.3	4.7
		30	3.1	3.55	3.85	3.15	3.6	3.9	3.2	3.65	3.95	3.3	3.75	4.05	3.4	3.85	4.2
5	40	10	2.5	3.25	4.0	2.5	3.2	4.0	2.45	3.2	4.0	2.5	3.2	4.0	2.5	3.2	4.0
		20	2.65	3.4	3.95	2.65	3.35	3.95	2.6	3.35	4.0	2.6	3.35	4.0	2.6	3.3	4.0
		30	2.7	3.4	3.9	2.7	3.5	3.9	2.7	3.45	3.95	2.7	3.4	3.95	2.7	3.35	3.97
10	20	10	5.3	6.5	7.7	5.3	6.55	7.8	5.3	6.6	7.85	5.4	6.65	7.95	5.4	6.75	8.0
		20	5.05	6.1	7.0	5.1	6.2	7.1	5.2	6.3	7.2	5.25	6.4	7.4	5.3	6.45	7.5
		30	4.6	5.4	6.2	4.7	5.5	6.3	4.8	5.6	6.4	4.85	5.8	6.6	4.9	5.95	6.8
10	40	10	3.4	4.4	5.7	3.4	4.4	5.7	3.4	4.4	5.7	3.4	4.4	5.7	3.35	4.4	5.7
		20	3.7	4.7	5.8	3.65	4.7	5.8	3.65	4.7	5.8	3.65	4.65	5.8	3.60	4.6	5.8
		30	3.8	4.8	5.85	3.8	4.8	5.85	3.8	4.8	5.9	3.75	4.75	5.85	3.7	4.7	5.85
20	20	10	8.4	10.3	12.6	8.5	10.5	12.7	8.6	10.65	12.8	8.8	10.85	12.9	9.0	10.95	13.1
		20	7.55	9.2	11.4	7.7	9.3	11.4	7.8	9.5	11.6	8.0	9.75	11.9	8.7	9.85	12.1
		30	6.85	8.35	9.8	6.9	8.3	9.9	7.1	8.7	10.15	7.25	8.8	10.4	7.45	8.9	10.8
20	40	10	5.05	6.6	8.3	5.05	6.6	8.3	5.05	6.6	8.3	5.0	6.55	8.3	5.0	6.3	8.3
		20	5.3	6.8	8.45	5.3	6.8	8.45	5.25	6.8	8.45	5.2	6.75	8.4	5.2	6.4	8.4
		30	5.4	6.9	8.45	5.45	6.9	8.45	5.3	6.9	8.4	—	—	—	—	—	—

酸化マンガンは遊離酸化鐵に二様の影響を與へる、珪酸マンガンの生成の爲、酸化鐵は石灰と共に珪酸鹽から遊離される。遊離石灰が非常に増加して來ると再び酸化鐵と化合する。鹽基性の非常に強い鋼滓に於ては鐵酸鹽の生成が盛になり時としては、 (ΣMnO) の増大する際にも遊離酸化鐵が幾分減少するのが見られる。普通の鹽基性鋼滓に於ては此の現象が互に補償しあふ結果、酸化マンガンは實際的には影響を及ぼさない。

これに反して酸性鋼滓の (FeO) は一既述した様に--酸化マンガンの増大に伴つて著しく増大する。前述した所と關聯させ此の關係を表示したものが次の第3表である⁷⁾。第9圖の概略圖に示した矢印 a 及 b 並に次の第3表に依て、珪酸の影響が明かにせられる。これより石灰量の豊富な鋼滓の範圍では(矢印 a)珪酸濃度が



第11圖

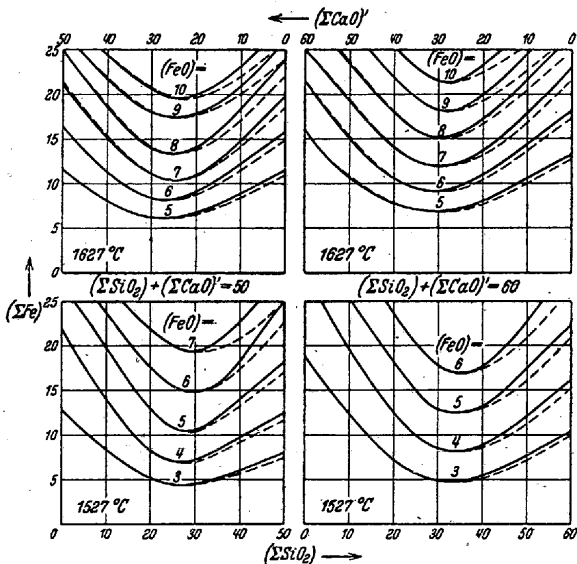
鹽基度と遊離酸化鐵の濃度の關係

— $(\Sigma MnO) = 10\%$... $(\Sigma MnO) = 20\%$

増大すると遊離酸化鐵は増加するが、石灰量の乏しい鋼滓の領域では(矢印 b)減少することが推察される。この二面的な作用は、珪酸が酸化鐵とも石灰とも化合し得る性質に依り説明せられる。石灰が珪酸鹽を生成する結果、他方に於ては鐵酸石灰の生成が阻害されたり、分解が行はれたりする。斯る現象は石灰の豊富な鋼滓の場合に著るしく石灰の乏しい鋼滓では珪酸鐵の生成が促進されるのである。

鋼滓の石灰量増大の影響も亦二面的である。鹽基性鋼滓に普通見られる程度の珪酸量の場合には鐵酸石灰が生成される結果、石灰量 $(\Sigma CaO)'$ の増大するに従て遊離酸化鐵の濃度は減少する(矢印 c, 第 9 圖)。これに反して酸性鋼滓に於ては(矢印 d)石灰を附加すると、 (FeO) は容易に増加する。此れは珪酸鐵が消費されて珪酸石灰が生成される事で説明される。

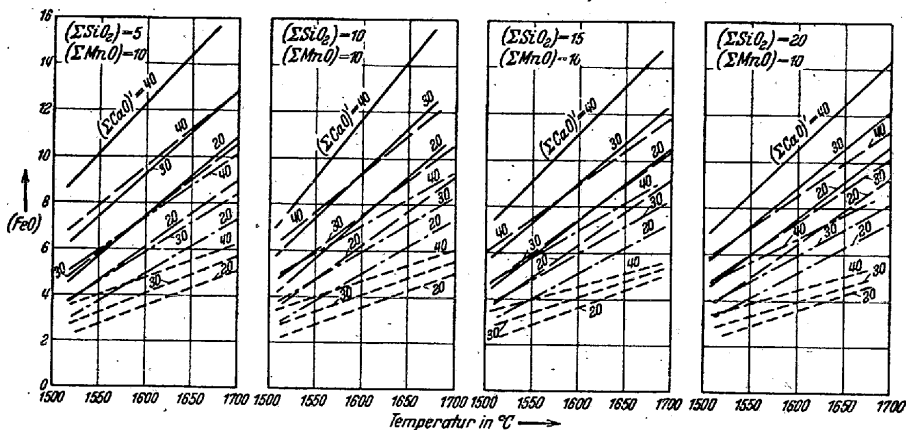
(FeO) に及ぼす磷酸の影響に就ては既に分析で測定される石灰の全濃度 (ΣCaO) の代りに $(\Sigma CaO)' = (\Sigma CaO) - 1.57 \cdot (\Sigma P_2O_5)$ なる量を目安に撰んだ際暗んに言及してあるのである。磷酸含有量が増大すると $(\Sigma CaO)'$ は低下する。



第 12 圖

遊離酸化鐵の濃度同一なる鋼滓の鹽基度が全鐵量に及ぼす影響

— $(\Sigma MnO) = 10\%$ ···· $(\Sigma MnO) = 20\%$



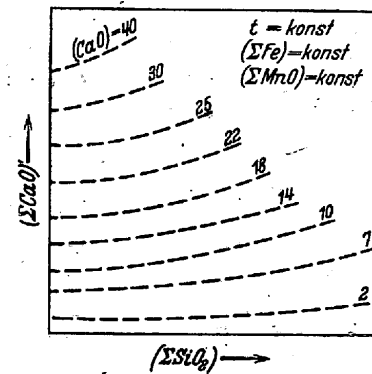
第 13 圖

種々な鋼滓に含有される遊離酸化鐵の濃度と温度との關係

— $(\Sigma Fe) = 20\%$ — $(\Sigma Fe) = 10\%$
 ···· $(\Sigma Fe) = 15\%$ ···· $(\Sigma Fe) = 5\%$

これは即ち一上述した様に一鹽基性鋼滓の場合には遊離酸化鐵の増大を意味する。トーマス鋼滓に於て、 $(\Sigma CaO) = \text{約 } 50$, $(\Sigma P_2O_5) = \text{約 } 20$ なるときは、 $(\Sigma CaO)'$ は $10 \sim 25\%$ の値が普通であり従て正常の平爐鋼滓に於けるよりも小さい。それ故トーマス鋼滓は鹽基性平爐鋼滓に比して、全鐵量が同一でもその遊離酸化鐵含有量が高い。

特に興味のあるのは、 $(\Sigma CaO)'$ と (ΣSiO_2) の同時に變化する場合の作用である。概して石灰の豊富な平爐滓は石灰の乏しいものよりも珪酸含有量が少い。斯る事情を酌量すれば、第 II~IV 表の圖表は、第 9 圖に概略的に矢 e にて示せる如き斜矢にて載るのが普通である。そして石灰と珪酸の和、 $(\Sigma CaO) + (\Sigma SiO_2)$ が不變であると考へ、兩成分の濃度の變化、即ち“鹽基度”の變化が遊離酸化鐵に如何なる影響を與へるかを考究しよう。



第 14 圖

第 II~IV 表に於ける等遊離石灰量曲線の變化(概略圖)

第 11 圖⁹⁾の左の圖は $(\Sigma CaO)'$ と (ΣSiO_2) の和が 50 と見做される場合全鐵量 (ΣFe) の種々異なる鋼滓の (FeO) をあらはしたものである。遊離酸化鐵の濃度は、鹽基性鋼滓の領域から酸性鋼滓の領域へ變化する場合に最高値を通過すると云ふ事實は最も示唆に富んだものである。 $(\Sigma CaO) + (\Sigma SiO_2) = 60$ に対して作られた右の圖も同様な結果をあたへる。 (ΣFe) が増大するに従て、 (FeO) の最高値は珪酸量の高い方へ幾分づれる。平均して最高値は次の様な比の所にある。

$$\frac{(\Sigma CaO)'}{(\Sigma SiO_2)} = 0.7 \sim 0.8$$

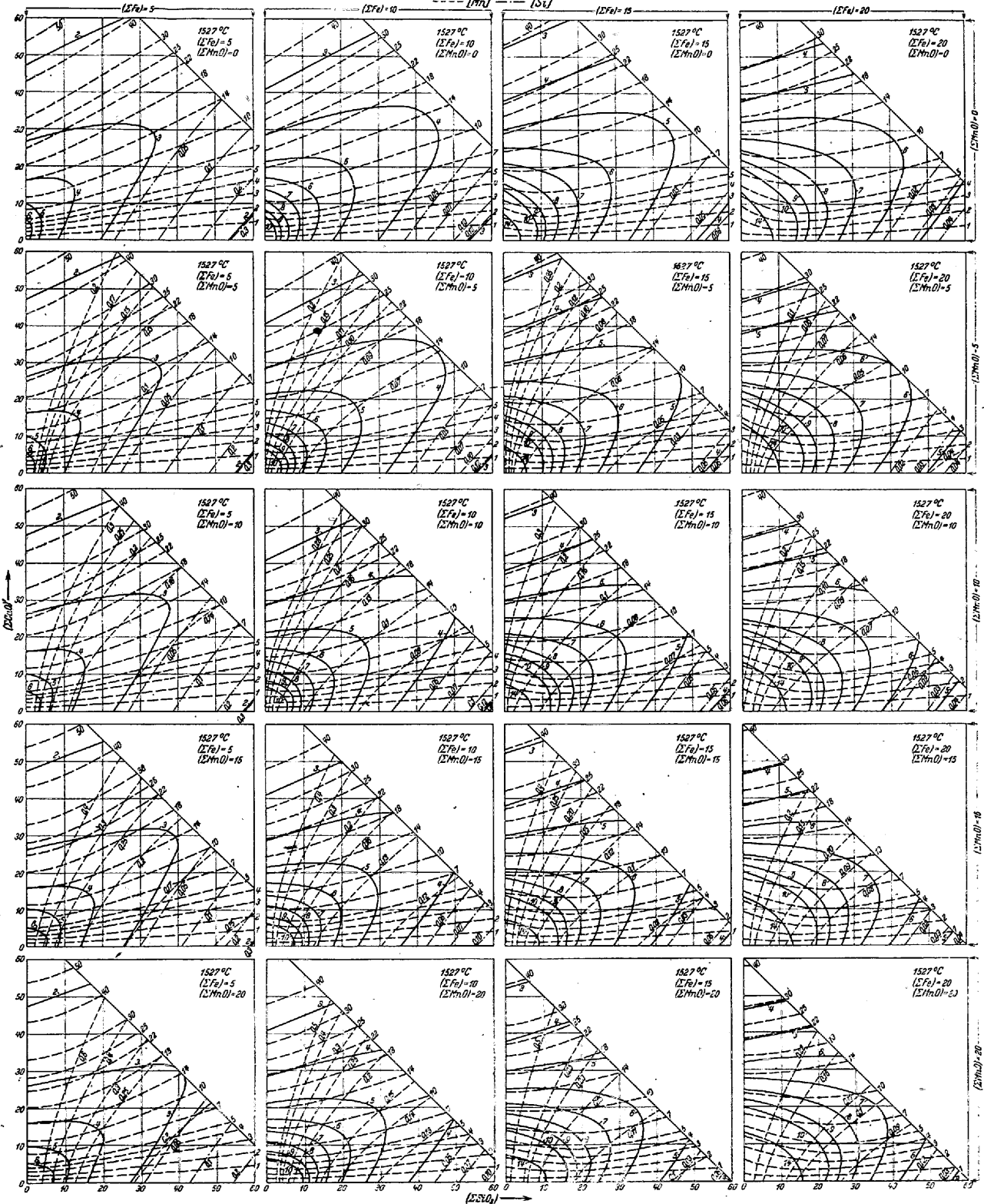
前頁に述べた所と思ひ合せて尙注意すべき事は (FeO) に及ぼす酸化マンガンの影響が上の比から外れてゐる時に始めて著しく現れて來ることである。

第 11 圖を簡単に轉換して第 12 圖を作ると遊離酸化鐵 (FeO) の濃度同一なる鋼滓の全鐵量 (ΣFe) は鹽基性の領域から酸性の領域に移行する時に最低値を示すことが容易に知られ、而してこの最低値は當然上のと同じ比 $\frac{(\Sigma CaO)'}{(\Sigma SiO_2)} = 0.7 \sim 0.8$ の所に見出される。斯様な考察は鐵の熔減りの問題の點で特に意義深いものである。

第 10 乃至 12 圖より既に推察されるやうに温度が上昇すると同種の鋼滓に於ても遊離酸化鐵の濃度が高くなる。第 13 圖(第 II~IV 表より得られた)は種々の鋼滓の (FeO) と温度との關係を示すものである。 (FeO) の増加は實際上直線となるといふことは注目し得る。従て所要の濃度量を内挿法に依て得るには二つの温度(1527 及 1627°C が好適)に對する (FeO) を確定するだけで十分である。温度に依る變化は鋼滓の全鐵量が多くなるほど著しくなる。

Für 1527° C

1527° C
 (FeO) — (CaO)
 (Mn) — (Si)



- 1. Die Konzentration von freiem Eisenoxydul (FeO) | in der flüssigen
- 2. Die Konzentration von freiem Kalk (CaO) | Schlacke
- 3. Die Gleichgewichtskonzentration von Mangan [Mn] | im flüssigen
- 4. Die Gleichgewichtskonzentration von Silizium [Si] | Stahl

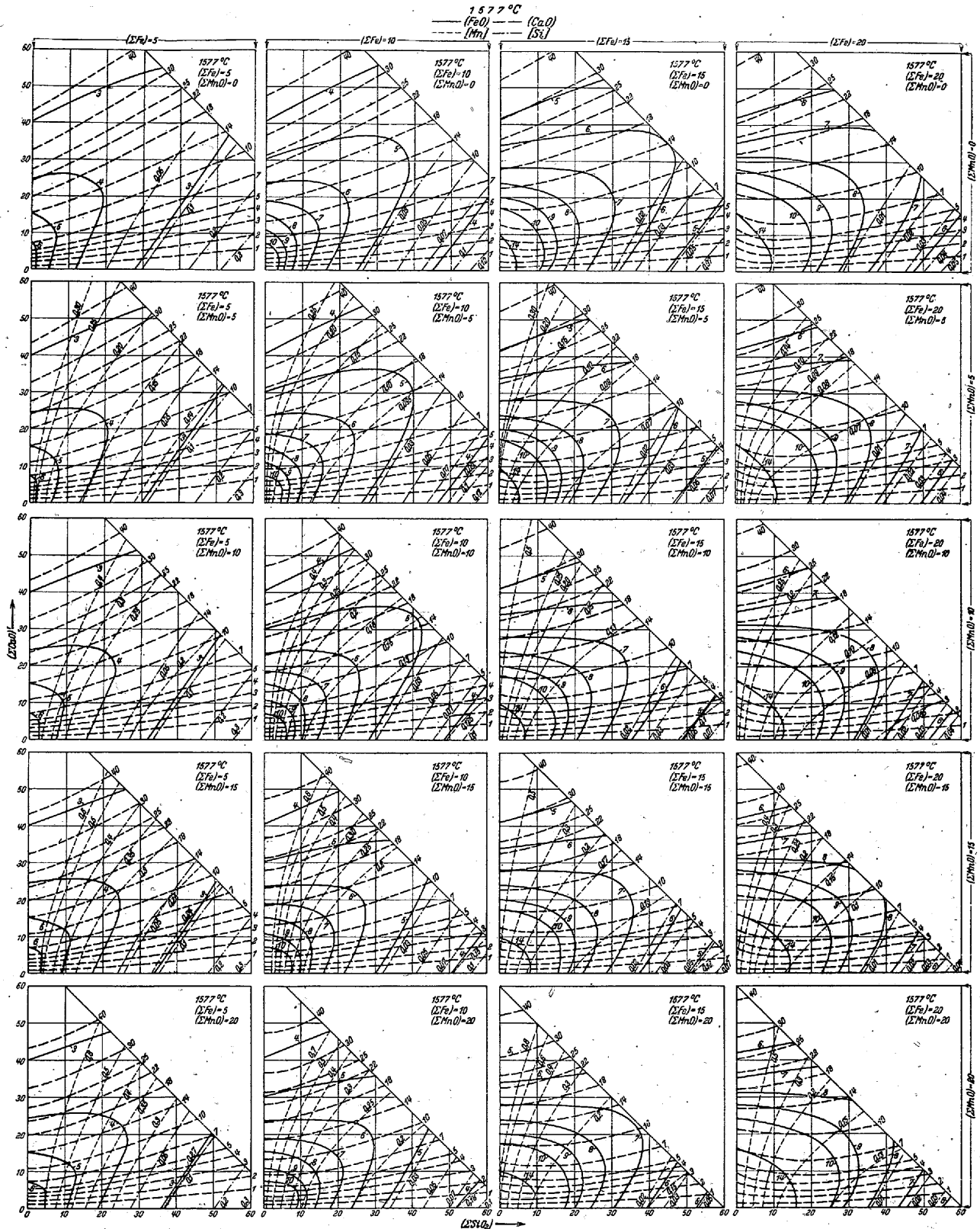
für die Schlacken der Stahlerzeugungs-Verfahren

in Abhängigkeit von deren Gesamt-Kieselsäuregehalt (ΣSiO_2) und dem Kalkgehalt (ΣCaO) = $(\Sigma CaO) - 1,57 \cdot (\Sigma P_2O_5)$ und für verschiedene Gesamt-Eisengehalte (ΣFe) und Gesamt-Manganoxydulgehalte (ΣMnO) der Schlacken.

Entstanden aus Betriebsuntersuchungen über die Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte in sauren und basischen Siemens-Martin-Öfen von H. Schenck, W. Rieß und E. O. Brüggemann.

(Die dargestellten Zusammenhänge gelten für Schlacken mit normalen Gehalten an Tonerde und Magnesiumoxyd. Die Mangangehalte des Metalls [Mn] sind gemäß S. 108 für wechselnde Phosphorgehalte des Stahls und Magnesiumoxydgehalte der Schlacke zu berichtigen. Der Einfluss des Phosphorsäuregehaltes (ΣP_2O_5) der Schlacke ist durch die Wahl der Konzentrationsgröße (ΣCaO) bereits berücksichtigt.)

Für 1577° C.



- 1. Die Konzentration von freiem Eisenoxydul (FeO) in der flüssigen Schlacke
- 2. Die Konzentration von freiem Kalk (CaO) in der flüssigen Schlacke
- 3. Die Gleichgewichtskonzentration von Mangan [Mn] im flüssigen Stahl
- 4. Die Gleichgewichtskonzentration von Silizium [Si] im flüssigen Stahl

für die Schlacken der Stahlerzeugungs-Verfahren

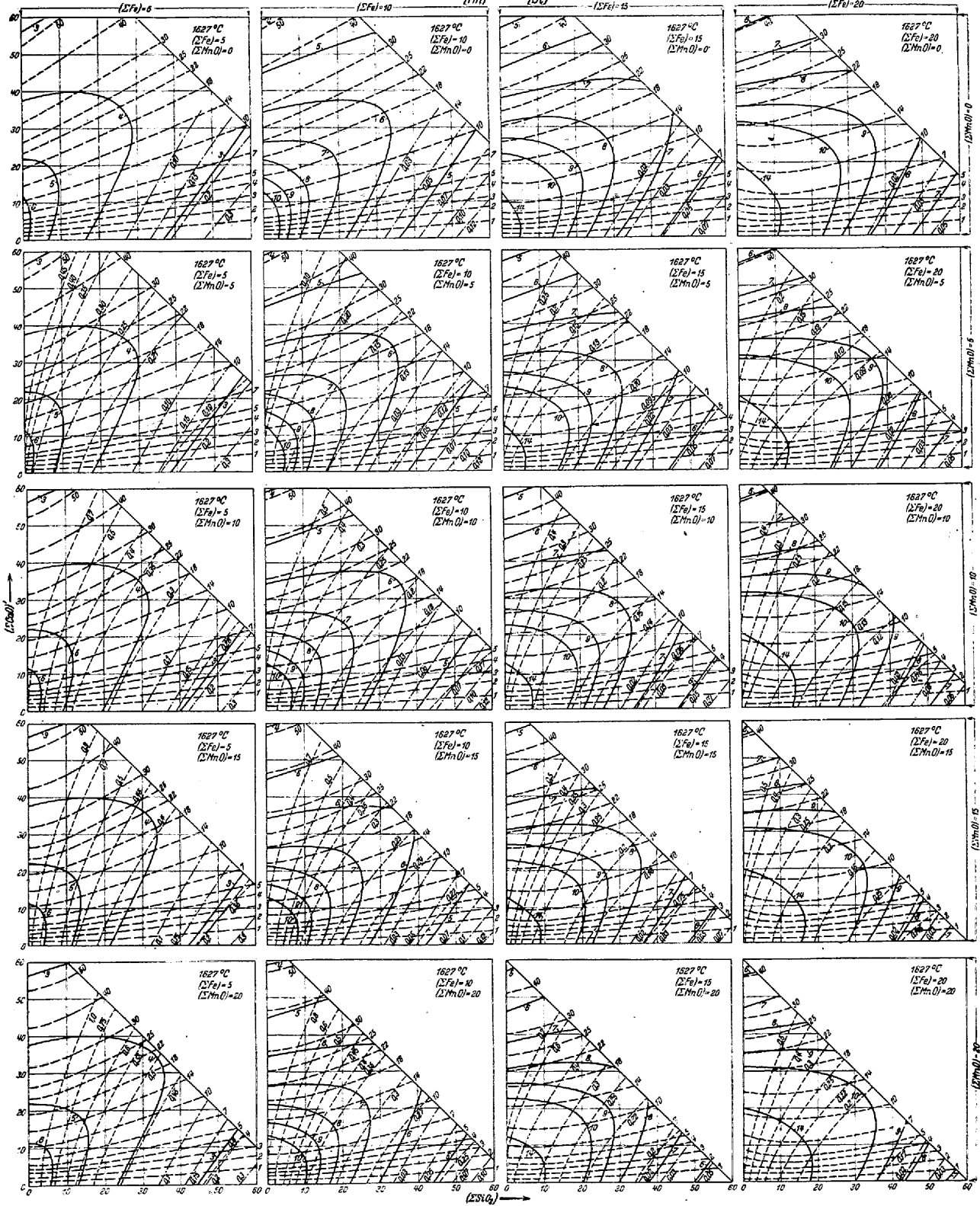
in Abhängigkeit von deren Gesamt-Kieselsäuregehalt (ΣSiO_2) und dem Kalkgehalt (ΣCaO) = $(\Sigma CaO) - 1,57 \cdot (\Sigma P_2O_5)$ und für verschiedene Gesamteisengehalte (ΣFe) und Gesamt-Manganoxydulgehalte (ΣMnO) der Schlacken.

Entstanden aus Betriebsuntersuchungen über die Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte in sauren und basischen Siemens-Martin-Öfen von H. Schenck, W. Rieß und E. O. Brüggemann.

(Die dargestellten Zusammenhänge gelten für Schlacken mit normalen Gehalten an Tonerde und Magnesiumoxyd. Die Mangangehalte des Metalls [Mn] sind gemäß S. 108 für wechselnde Phosphorgehalte des Stahls und Magnesiumoxydhalte der Schlacke zu berichtigen. Der Einfluß des Phosphorsäuregehaltes (ΣP_2O_5) der Schlacke ist durch die Wahl der Konzentrationsgröße (ΣCaO) bereits berücksichtigt.)

Für 1627° C.

1627°C
 — (FeO) — (CaO)
 - - - (Mn) - - - (Si)



- 1 Die Konzentration von freiem Eisenoxidul (FeO) in der flüssigen Schlacke
- 2 Die Konzentration von freiem Kalk (CaO) in der flüssigen Schlacke
- 3 Die Gleichgewichtskonzentration von Mangan [Mn] im flüssigen Stahl
- 4 Die Gleichgewichtskonzentration von Silizium [Si] im flüssigen Stahl

in Abhängigkeit von deren Gesamt-Kieselsäuregehalt (ΣSiO_2) und dem Kalkgehalt ($\Sigma CaO = \Sigma CaO - 1,57 \cdot (\Sigma P_2O_5)$) und für verschiedene Gesamt-Eisengehalte (ΣFe) und Gesamt-Manganoxydgehalte (ΣMnO) der Schlacken.

Entstanden aus Betriebsuntersuchungen über die Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte in sauren und basischen Siemens-Martin-Öfen von H. Schenck, W. Rieß und E. O. Büggemann.

(Die dargestellten Zusammenhänge gelten für Schlacken mit normalen Gehalten an Tonerde und Magnesiumoxyd. Die Mangan- und Siliziumgehalte des Metalls [Mn] sind gemäß S. 195 für wechselnde Phosphorgehalte des Stahls und Magnesiumoxydgehalte der Schlacke zu berichtigen. Der Einfluß des Phosphorsäuregehaltes (ΣP_2O_5) der Schlacke ist durch die Wahl der Konzentrationsgröße (ΣCaO) bereits berücksichtigt.)

遊離石灰 前述の如くして作られた第 II~IV 表に於て遊離石灰の等濃度曲線の變化を概略圖的に示せるものが第 14 圖である。

從て遊離石灰は他の條件が等しいならば次の様な場合に増大することが判る。

1. 濃度 (ΣCaO) が増大する時、磷酸濃度 (ΣP_2O_5) が増大する時は (ΣCaO) は減少する故に、(CaO) も亦減少する。

2. 鋼滓の全鐵量 (ΣFe) が減少する時、此の影響は (ΣCaO) の値が高い時並に溫度が低い時は明瞭である。これは鐵が鐵酸石灰の形に化合する事が著しいのに歸因する。

3. 鋼滓の全珪酸量 (ΣSiO_2) が減少し、從て珪酸鹽の生成が減退する時、全鐵量が高く [(ΣFe) = >15%] 珪酸及石灰量が少い時は、(ΣSiO_2) の減少するに從て容易に遊離石灰の減少するのが認められる。此れは珪酸鐵生成が減退する結果酸化鐵が石灰と化合するのみに消費せられるからである。

4. 鋼滓の全酸化マンガン量 (ΣMnO) が高くなる時、此の現象は珪酸マンガンの生成に依て珪酸石灰の分解が促進される結果起るのであるがあまり著しいものではない。何故ならば、珪酸鐵が同時に分解されるので、より多くの酸化鐵が再び石灰と化合する様になるから。

5. 溫度が上昇し、その爲に全化合物が更に解離する時。

この外の點に於ても第 II~IV 表からは色々有効な結論が得られる。但“遊離”石灰の分析的測定はあまり信用出来ないものである事を再度強調しておく¹⁰⁾。

遊離酸化マンガン及遊離珪酸 第 I 乃至 IV 表には (MnO) 及

(SiO_2) の等濃度曲線は記入してない。何故ならば此の量は唯マンガンを珪素を含有する鋼浴と鋼滓との間の反應の平衡を理解するに役立つだけであるから。そこで表には金屬中の濃度 (Mn) 及 (Si) をそのまゝ、數表に記入してある。これ等に就ては後に¹¹⁾詳述するであらう。

脚 註

- 1) 圖表の作り方に關しては原著第一卷 249 頁以下参照、其所にある第 131 圖は解離恒數が多少變化してゐるので、基準的なものでは無い。
- 2) Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 15 (1933) S. 279.
- 3) C. H. Hertý jr., J. E. Conley u. M. B. Royer: Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1174 原著第一卷第 129 圖参照。
- 4) 原著第一卷 13 頁参照。
- 5) 同じ方法が後にマンガンを珪素の濃度に就て鋼浴と鋼滓の異相平衡を定める際にも用ひられる。
- 6) 中性成分の濃度の和 (ΣNK) は計算式の方では始めから考慮に入れてある。(原著第一卷 250 頁参照)
- 7) 前回翻譯参照。
- 8) 第 11 圖参照。
- 9) 第 II 表と第 IV から得られる。
- 10) 前回翻譯参照。
- 11) 原著第二卷 マンガン及珪素の反應の章参照。

煙塵の發生と熔鑄爐頂部に於けるガス流の分布 (抄録)

(D. A. Gospelov, Metallurg, 10~11 號, 1939 年, 頁 44~53)

先づ煙塵の發生を軽減せんとして裝入鑛石を過度に濕潤せしめた場合に起る不都合な結果を述べてゐる。本文は Zaporozhstal 工場の第 3 熔鑄爐頂部に於けるガス流の分布と煙塵發生との關係を明瞭ならしめた研究結果である。裝入物分布器コーン下端直下の位置で、爐頂半徑に沿ふて炭酸ガス量を測定した。外壁に近いガス中の炭酸ガス量が増加し、中心部の炭酸ガス量が減少すれば、煙塵發生量が増加し、爐況の悪化するを認めた。正常な爐作業を確保する爲には、外周或は軸方向のガス流を着實にせねばならぬ。但多くの場合は周方向のガス流が着實であれば煙塵の發生は少い。裝入物の平均高さは餘りに低過ぎてはならぬ。ガス流の分布は分布器より爐中へ落す裝入物の重量を變化し調節することが出来る。Zaporozhstal 工場の熔鑄爐では裝入量を減ずれば中心部に達する鑛石を減ずるが、増加すれば外周方向のガス分布を良好とする。上記の觀察結果は現實に第 3 熔鑄爐の吹立及び爾後の操業中に採用されてゐる。結局外周方向のガス流を調節し、コークス消費量は増加するが煙塵發生を減じ爐況を確實とするか、或は煙塵發生量は増加するが、コークス消費量を減じ、出銑を大とするかの何れかを選ぶべきである。(製鐵技總 2 (昭 17) No. 4. 363)

185 砲平爐のマグネシヤ爐床の抵抗 (抄録)

(V. Dement'ev, Stal, 12 號, 1939 年, 頁 27~31) 焼付けた

平爐の爐床は、マグネサイト中の MgO % で良否が判断されるとの見解を述べ、Magnitogorsk 工場の經驗では MgO 75% が最良の成分であると記してゐる。更に研究した成果より考へれば、爐床の成分が作業に依り變化するのは、主として MgO の還元依ると見做されると言ふ。本文では此の爐床安定性の低下原因を次の如く論じてゐる。

- (1) 焼付床へ異物の擴散 之は爐床、鋼浴、鋼滓等の成分の差、溫度及び爐床の有孔度に依り定まる。
- (2) 爐床の成分と焼付時間 十分な焼付時間が必要である。
- (3) 爐床への附着物 此の原因は主として石灰石を直接爐床へ裝入するに在る。最良の方法は先づ清淨な細かい屑鐵を薄く爐床上へ裝入することである。之に依り爐床を石灰、鑛石より保護し、又裝入時の衝撃を免れることが出来る。細かい屑鐵がなければ、鑛石でもよい。
- (4) 爐床の化學的活性 此の I 部は上記 (1), (2), (3) の結果に關係する。爐床に留る不純物、特に FeO , MnO 等は製鋼過程で還元や酸化を繰返す。統計的研究に依れば、出鋼後の爐床に於ける酸化作用は床直し時間に直接關係し、又酸化精鍊の時間も同様な影響がある。
- (5) 鋼滓の鹽基度 $CaO/SiO_2 = 2.6$ の時、爐床の抵抗は最も大である。
- (6) 鋼浴の炭素量 炭素量が大なる程、熔融點低く爐床の安定性も大である。(製鐵技總 2 (昭 17) No. 4. 367)