

鹽基性平爐鋼滓の化學的構成に就て

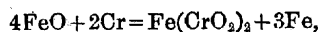
(日本鐵鋼協會第 27 回講演大會講演 昭 17. 4. 於東京)

松 浦 二 郎*

ON THE CONSTITUTION OF BASIC OPEN HEARTH SLAG.

Niro Matwura

SYNOPSIS:—In the course of the basic open hearth slag by means of petrographic and analytical research, the existence of the following three stages of slags was observed; (1) the melting-down-stage slag consisting of the CaMn (Mg) SiO₂ matrix and magnetite, (2) the refining slag composed of dicalciumsilicate and the dissolved FeO (more or less containing the undissolved lime and magnesia), (3) the highly basic slag of tricalciumsilicate and dicalciumsilicate matrix. No phenomenal change was observed in the effect of slag-forming materials on the slag composition, excepting the case of alumina. Some relationship to the slag viscosity and the undissolved materials floating as suspension in the dissolved slag was noticed. In the melting of Cr bearing steel with the basic open hearth furnace, Cr exists as chromite, Fe (CrO)₂, in the slag and equilibrium between bath and slag was expressed by following reaction:



and the equilibrium constant covering the range of Cr₂O₃ in slag 0.3~12% was established; that is, $\log K = \text{Cr}(\text{FeO})_2 / (\text{Cr}_2\text{O}_3) = -41,500/T + 23.17$.

I. 緒 言

鹽基性平爐鋼滓の精鍊化學反應性に就ては、物理化學的方法により、種々熱力學平衡論より論議研究せられてゐるが、十分定量的問題を解決し得てない状態にある。特に鹽基性平爐精鍊に於いては、鋼滓の精鍊作用は、重要且興味あるものである。筆者は 40t テルニ式平爐に於いて低炭素鋼、高炭素鋼、含クロム特殊鋼精鍊時より鋼滓試料を採取し、化學分析的及び岩石學的に鋼滓の組成を検討し、組成成分の構成状態が、化學反應に及ぼす役割を考察せんとした。鋼滓の岩石學的研究に就いては Ferguson の報告¹⁾があり、反射顯微鏡による組織の判定²⁾又ソヴィエットに於いては 15mm 以内にて薄片を作り、これを現場分析に併用してゐるとの報告³⁾等がある。筆者も是等同様現場分析にも使用し得ることを認め、且含クロム鋼精鍊に於ける Cr の平衡に就て若干の觀察を行つた。

II. CaO-FeO (MnO)-SiO 系の基礎的事項

鹽基性平爐鋼滓の基礎的構成は珪酸カルシウムが基質をなし、これに FeO, MnO 等の酸化物及少量の不純物が溶解してゐる。特に精鍊反應上 FeO, MnO は重要で、且他の不純物より多量に含有せられてゐる。依て CaO-FeO-SiO₂, CaO-MnO-SiO₂ 系の熔融物を作り、岩石學的及化學

分析的試験を行ひ、平爐鋼滓基質と一致するやを驗した。試料は炭素坩堝中にて、CaCO₃ (沈降炭酸カルシウムを再沈澱精製せるもの——不純物 0.1% 以下) 及珪酸 (鹽酸浸漬精製——不純物 0.3% 以下) を、タンマン式炭素抵抗電氣爐にて、1200°C で 1h 煨焼後破碎し、これに亞酸化鐵及亞酸化マンガンを混合熔融せしめたもので、特に高融點のものは、Pt-Ir 合金皿上にて、酸水素焰により熔融後、再度破碎し、熔融せしめたものである。炭素抵抗爐内の還元性雰囲気により、酸化鐵及酸化マンガンは殆ど FeO, MnO と見做し得るが、少量のマグネタイトを顯微鏡的に検出せられるにより、3 價の鐵、高價のマンガン酸化物も微量は存在し得るものである。分析値には、總てマンガン酸化物を MnO として算出した。本試験に於ては、粉末に依る屈折率の測定は、行はなかつたが、薄片による結晶形、最大重屈折値等と化學分析値とを比較し、構成礦物を推定しこの結晶的性状により、平爐鋼滓組成の判別に應用せんとしたものである。第 1 表に作製試料の分析試料の分析結果を掲げ、同表の最終欄にこれらの試料の薄片により、検出せられたる礦物の推定を記載した。即ち試料第 2~5 (第 1 表) は綠色乃至褐色の無定形ガラスとなり、結晶を認めず、CaO·FeO·SiO₂ 組成に該當するガラスである。これに對して FeO を MnO に置換した第 10~13 の CaO·MnO·SiO₂ 組成のものは、第 2 表 6 の如き結晶的性質を示し、後述する如く、平爐の初期鋼滓中に認められた。第 6~7 は

* 住友金屬工業鋼管製造所研究部

第 1 表

	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	検 出 物
1	1.84	66.74	8.94	—	18.55	マグネタイト, Fayalite
2	14.75	51.15	10.06	—	21.55	マグネタイト, ガラス (CaO·FeO·SiO ₂ ?)
3	35.00	34.37	7.21	—	22.34	"/
4	45.57	8.81	0.35	—	41.65	ガラス(CaO·FeO·SiO ₂ ?)
5	20.95	17.46	1.41	—	29.75	"/
6	50.69	4.98	0.32	—	41.80	3CaO·2SiO ₂ + ガラス
7	55.40	4.15	0.06	—	36.16	3CaO·2SiO ₂
8	—	—	—	54.02	24.00	—
9	—	—	—	36.01	51.15	—
10	12.81	—	—	54.58	20.90	CaMnSiO ₄ , マンガン 酸化物
11	25.55	—	—	43.38	22.10	"/
12	34.23	—	—	10.85	32.25	"/
13	27.80	—	—	30.15	20.95	"/
14	48.30	—	—	—	51.70	CaSiO ₃
15	66.0	—	—	—	34.00	γ-2CaO·SiO ₂ (常温に到り 崩壊せるもの)
16	74.6	—	—	—	25.40	3CaO·SiO ₂

第 2 表

	結晶系	最大重屈折	結晶形	文 献	
1	3CaO·SiO ₂	R(直消光)	0.002 -0.003	短冊型 針 状	R. 纖維状 γ-α<0.005 M(?)層状, 聚 形をなし劈開 あり γ-α=0.023
2	α-2CaO·SiO ₂	R(")	0.005 -0.008	粒 状	R粒状 γ-α: 0.018
3	β-	"	—	—	—
4	γ-	M(消光角 小さい)	0.0010 -0.0013	粒 状	M.Z.A.C=βγ-α 0.010~0.013
5	3CaO·2SiO ₂	R(直消光)	0.003	針 状	R. γ-α=0.009
6	CaO·MnO·SiO ₂	R(")	0.015	層状又 は粒状	—
7	CaO·SiO ₂ (β)	M(消光角 37~38°)	0.010	粒状, 聚形を なす	M. γ-α: 0.044

第 3 表 (A)

材質	第 III 類								第 I 類					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	13.70	12.30	13.30	13.20	14.45	15.90	14.50	12.90	19.36	20.90	23.55	20.66	21.55	19.35
FeO	9.16	10.30	8.24	8.81	8.49	8.67	8.52	6.97	7.75	10.31	4.33	11.27	12.80	9.87
Fe ₂ O ₃	4.87	4.52	3.56	2.91	5.40	2.66	2.72	3.41	5.07	6.30	2.24	1.77	1.89	4.54
Al ₂ O ₃	1.57	2.01	2.99	1.60	2.62	2.66	1.78	2.65	2.81	2.62	1.17	1.90	2.10	1.92
MnO	6.95	10.60	5.99	8.27	7.97	7.64	8.19	6.11	13.13	15.72	16.01	11.55	12.45	10.04
CaO	51.80	45.04	52.30	49.60	45.15	47.50	48.27	47.92	28.60	25.35	35.18	38.82	37.46	39.68
MgO	6.75	6.08	9.58	8.28	11.88	13.60	9.07	9.14	5.09	4.89	6.14	7.46	8.34	5.92
P ₂ O ₅	1.14	1.26	1.60	1.00	1.79	1.32	1.10	1.06	1.19	1.07	1.46	1.89	2.01	1.36
S	0.330	0.212	0.250	0.324	0.231	0.250	0.236	0.251	0.158	0.195	0.115	0.222	0.156	0.099
Cr ₂ O ₃	1.60	0.306	1.27	2.51	0.316	1.32	3.79	4.84	16.05	12.79	6.71	—	0.322	4.04
C	0.32	0.18	0.42	0.30	0.13	0.50	0.30	0.42	0.93	1.00	1.01	0.57	0.48	0.80
Mn	0.41	0.42	0.37	0.48	0.38	1.41	0.49	0.49	0.26	0.21	0.35	0.31	0.32	0.26
Cr	0.25	0.18	0.24	1.08	—	0.69	1.14	0.25	0.26	0.25	0.43	—	—	0.16
P	0.013	0.010	0.013	0.016	0.012	0.015	0.013	0.015	0.028	0.024	0.045	0.028	0.030	0.009
S	0.014	0.010	0.011	0.019	0.008	0.018	0.014	0.014	0.034	0.034	0.033	0.038	0.028	0.020
O	0.009	0.017	0.016	0.009	0.022	0.017	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.030	0.026	0.010
[O]/[O] _{sat}	0.054	0.06	0.053	0.027	0.064	0.053	0.023	0.030	0.054	0.055	0.039	0.115	0.079	0.037
粘 性	9''	8''	4''	5.5''	5''	4''	—	3''	3''	3''	2.5''	3''	8''	1.5''
t.(opt.)	1450	1505	1470	1500	1510	1490	1510	—	1420	1400	1420	1440	1490	1460

針状の結晶を示し第3表5の如き性状を有するもので、これも平爐滓中の重要構成成分である。第14~16は酸水素焔にて熔融作製せるものであつて、第2表(1,4,7)の如き光學的性質を有する。以上の作製試料の薄片観察による結晶系、最大重屈折値等を、既存の記録と⁴⁾比較せるものを第2表に掲げた。これ等の結果は、全部必しも光學的性質の一見ることが出来なかつたが、合成滓の化學組成より推定せられる組成、鑛物の顯微鏡的に觀察せられる性質と平爐滓の構成鑛物の顯微鏡的觀察とを比較することにより組成成分を十分判定し得るものと思ふ。

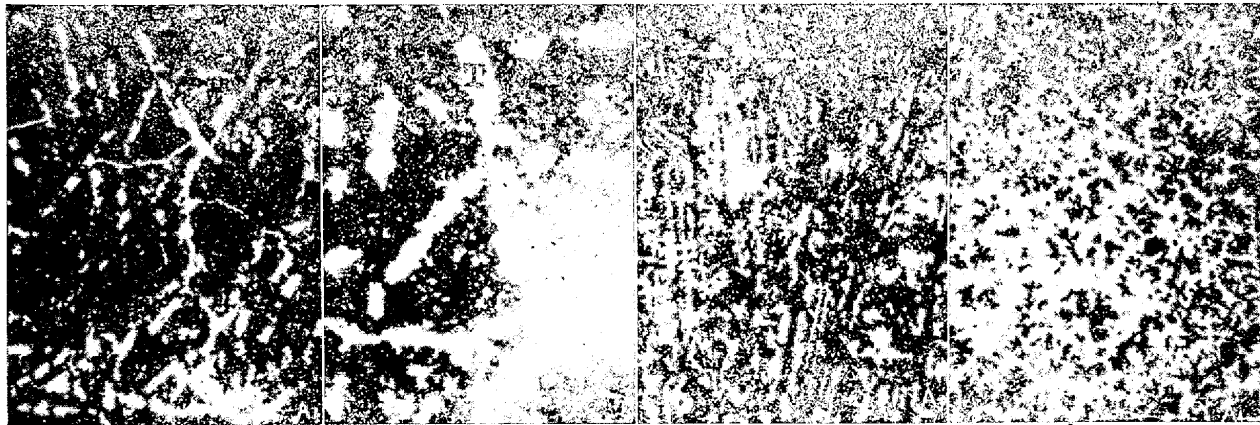
III. 精鍊中の平爐鋼滓の組織

各種炭素鋼、含クロム鋼滓の精鍊途次に於ける試料を、50 熔解の實驗に於て採取し、化學分析的及び顯微鏡的觀察を行つた。その結果鋼滓の基質を構成するものとして、3種類の基質鑛物を觀察した。依つて精鍊過程に於いて、鋼滓を3種類に分類し得ることを知つた。これ等の分析成分の一部と顯微鏡寫眞を第3表及び寫眞第1に示した。

第I類は CaO/SiO₂ 2. 以下の熔解初期の珪酸に富む、鋼滓であつて、マグネタイト包含物を有する最大重屈折値 0.015 で、結晶形その他前節に記載せる CaO·MnO·SiO₂ 組成のもの(第1表6,7,第2表6)と、同一物と推定せられる基質より成る。第3表A, 第I類, 寫眞第1A₃, A₄ がこれである。

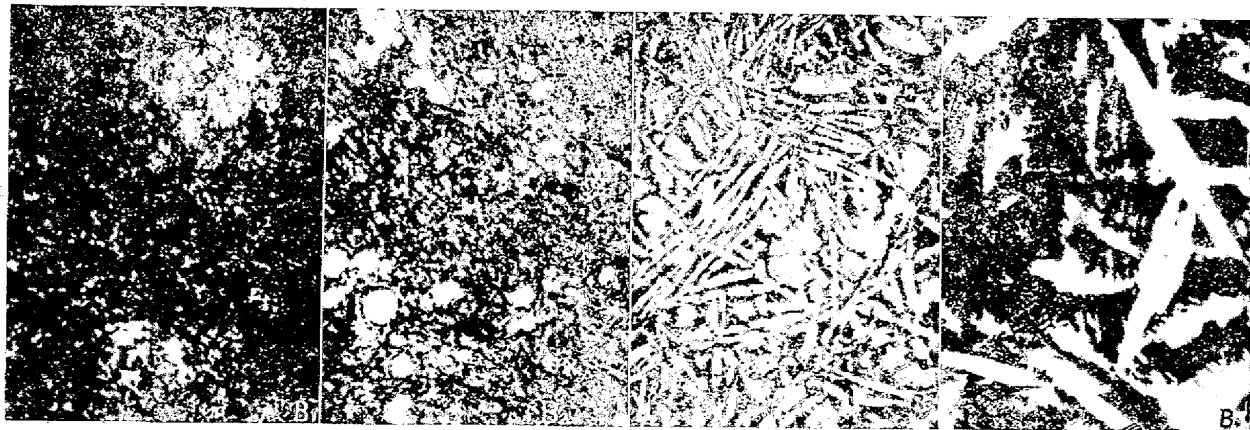
第 3 表 (B) (第 II 類)

材 質	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	L.G. 15.05	L. 15.25	L.C. 15.25	L.C. 15.50	L.C. 20.15	L.C. 16.40	H.C. 17.60	L.C. 15.65	H.C. 18.81	Ni-Cr 15.44	Ni-Cr 15.28	Ni-Cr 19.34	Ni-Cr 14.50	Ni-Cr 14.80	Ni-Cr 14.46
FeO	9.48	9.43	10.66	10.45	9.88	9.97	8.38	8.07	9.68	10.26	2.08	6.21	9.24	6.92	8.09
Fe ₂ O ₃	3.23	3.09	3.05	3.95	3.24	2.89	2.57	4.22	0.97	2.35	1.30	1.39	4.11	3.47	2.13
Al ₂ O ₃	2.39	2.53	2.59	2.28	2.49	2.24	2.57	2.78	1.88	3.57	4.15	2.52	2.62	2.62	3.80
MnO	14.41	10.30	10.29	9.74	16.65	12.26	7.71	7.05	10.76	9.50	11.99	6.70	8.28	8.28	7.01
CaO	42.80	44.53	43.63	45.15	40.58	42.01	46.51	46.40	43.09	44.19	42.57	43.70	45.07	45.24	41.31
MgO	6.07	10.30	10.30	9.40	4.82	9.94	12.04	10.74	9.68	10.05	14.14	16.20	13.72	13.43	16.81
P ₂ O ₅	2.04	1.42	1.46	1.94	1.93	1.68	1.52	1.92	1.90	1.38	1.04	0.77	0.96	0.93	0.97
S	0.269	0.184	0.202	0.227	0.172	0.129	0.120	0.216	0.206	0.168	0.107	0.132	0.340	0.236	0.091
Cr ₂ O ₃	0.160	0.170	0.184	0.236	0.129	0.170	0.323	0.280	—	3.41	2.24	1.88	5.42	2.24	2.14
C	0.10	0.18	0.17	0.15	0.07	0.12	0.26	—	0.35	0.55	0.36	0.35	0.33	0.38	0.23
Mn	0.60	0.38	0.65	0.43	0.43	0.45	0.51	—	0.64	0.33	0.57	1.09	0.38	1.17	0.54
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.44	0.45	1.14	2.02	1.85	0.43
P	0.011	0.014	—	0.014	0.011	0.016	0.021	0.014	0.034	0.012	0.024	0.020	0.008	0.017	0.020
S	0.018	0.012	—	0.014	0.018	0.013	0.012	0.009	0.012	0.015	0.006	0.017	0.020	0.024	0.007
O	0.033	0.033	—	0.028	0.035	0.034	0.022	0.030	0.034	0.029	0.025	0.022	0.009	0.019	0.027
[O]/[O] _{sat}	0.10	0.087	—	0.080	0.10	0.10	0.058	0.10	0.10	0.067	0.076	0.063	0.027	0.058	0.070
粘 性	8.5''	8''	7''	6''	7.5''	7''	5''	5''	5''	7''	3''	1''	3''	4''	3''
t.(opt.)	1500	1530	1530	1520	1520	1520	1530	1500	1510	1470	1495	1520	1495	1500	1530
CaO%	1	3	5	5	7	8	8	10	8	3	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cr	5	5	10	12	15



A₁ × 60 A₂ × 120 A₃ × 120 A₄ × 120

寫眞第 1. A. A₁ 及 A₂ 第 III 類 3CaO·SiO₂ の針狀晶を有す。A₃ 及 A₄ 第 I 類黒色部はマグネタイト結晶，地は CaMn·SiO₄ 基質



B₁ × 120 B₂ × 120 B₃ × 120 B₄ × 600

寫眞第 1. B. B₁, B₂ は Ca₂·SiO₄ 基質，第 II 類，B₁ の中に白色部劈開明かなる石灰粒を有する B₂ 中に寫眞白色球狀を爲せるはペリクレーズ粒である。B₃, B₄ は B₁, B₂ と殆ど同程度の複屈折を示し 3CaO·2SiO₂ とせる第 II 類の鋼滓 B₄ の黒色物はマグネタイトである。

第II類は CaO/SiO_2 2~3であつて、その基質は $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 、及び $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ に相當し、最大重屈折値は 0.005~0.008 であつて、第3表B第II類に示せるもので、寫眞第1の B_1, B_2 は $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 、 B_3 及 B_4 は $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ と推定せられる。兩者の重屈折は殆ど同一で、判別し得ぬが結晶型は、前者は粒狀にして劈開を有し、後者は針狀晶で前節第1表 6, 7、及び第2表 5 と同一である。又この2者の化學分析値に於いて、 $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 組織のものは、 CaO/SiO_2 2に近いときに $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 組織のものは CaO/SiO_2 3に近いときに見られるが、第I類と第II類との如き劃然たる差はない。 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 組織のものに就て、これが α なるか β なるか、又は γ なるかを試験する爲、20mm ϕ ×50mm長さの急冷せる鋼滓試料に就て、1000°C迄の熱膨脹試験を行つた。この加熱及冷却曲線は第1圖に示す如く、何れも680°Cに起るべき β - $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \gamma$ - $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ の變態を認め得なかつた。實際純 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 組成のものを白金

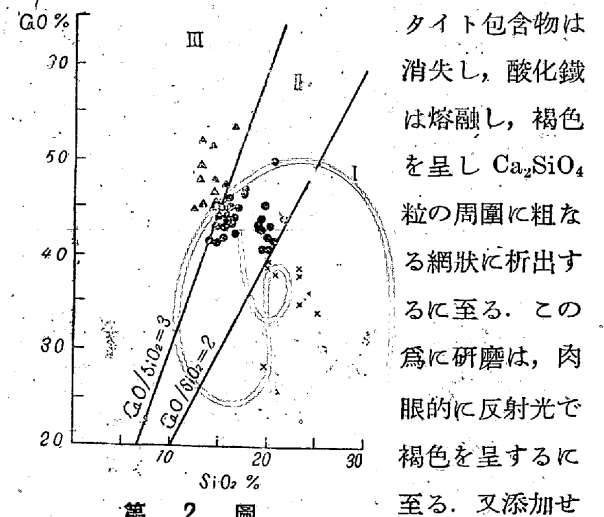
皿上にて酸水素焔で熔融せるものは、 $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 變態の膨脹により崩壊するが、平爐滓は含有せる不純物により、安定なる α 型の $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ を生成すると考へるのが、妥當ではないかと考へられる。

次に第III類は CaO/SiO_2 3以上に於いてのみ生ずる高鹽基度精鍊鋼滓であつて、特徴ある針狀結晶を示し、最大重屈折値は最も低い。その低次の干涉色により、薄片の觀察により、容易に前述II類と區別し得る。第3表A第III類にこれを示した。寫眞第1、 A_1 及 A_2 はこの顯微鏡寫眞である。

以上の分類は、相當正確に成立するものであつて、第2圖に $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 兩軸上に相當する點を描けば、明かに $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 比により分類し得るものなることを知る。逆に組織を判定すれば、鋼滓の鹽基度を容易に知ることが出来る。

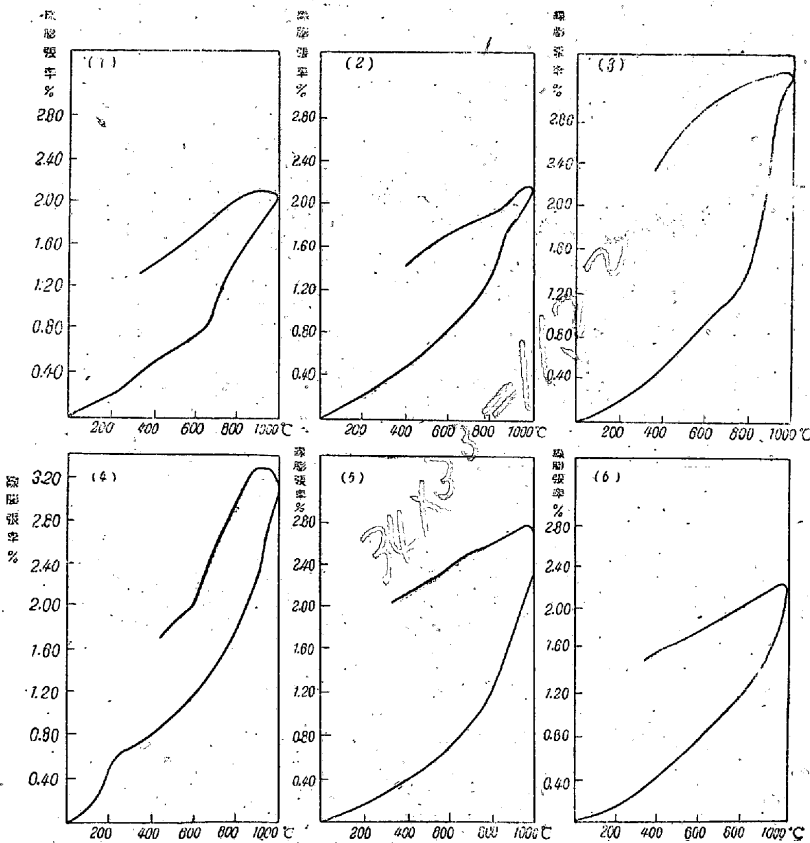
以上は鋼滓の基質であつて、この他に包含物が鋼滓の組織の上に複雑さを加へてゐる。第I類に於ける包含物の特

徴は、寫眞第1 A_3, A_4 に見る如き、黑色未熔融のマグネタイトの樹枝様結晶が認められ、薄片では不透明黑色である。又含クロム鋼精鍊時には、寫眞2に示す如き、赤色のクロマイトの特徴ある粒子を認める。第II類はこの黑色不透明のマグネ



第2圖
I 第I類 CaRSiO_4 (R=Mn, Mg)
II 第II類 Ca_2SiO_4
III 第III類 Ca_3SiO_5

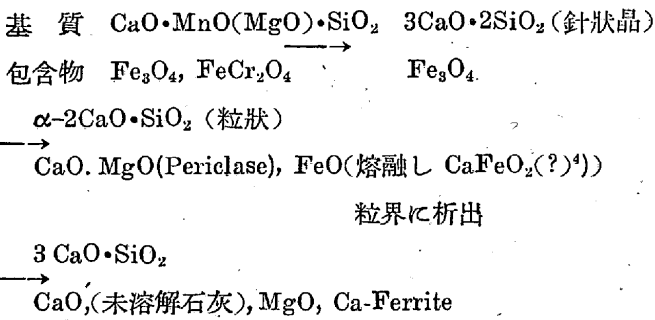
タイト包含物は消失し、酸化鐵は熔融し、褐色を呈し Ca_2SiO_4 粒の周圍に粗なる網狀に析出するに至る。この爲に研磨は、肉眼的に反射光で褐色を呈するに至る。又添加せる生石灰の小粒が相當多量に存



第1圖 鹽基性平爐鋼滓の熱膨脹曲線 (同一精鍊中の試料にして番號は精鍊經過順)

番號	基質組織	ハートイ法性	記事	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	S
①	Ca_2RSiO_4	粘	4'' 溶解後 20mn	20.00	10.12	2.11	2.80	12.89	41.72	5.07	2.75	0.163
②	"		8'' 鑛石添加後 15mn	17.00	10.99	2.10	3.03	11.57	44.51	5.58	2.48	0.188
③	(マグネタイトあり)		6'' 除滓後 8mn	17.60	10.34	2.09	3.24	10.89	45.87	8.15	2.15	0.150
④			5'' 石灰添加後 20mn	16.10	8.68	2.33	2.68	8.43	47.44	8.85	1.10	0.151
⑤			7''	17.30	8.62	2.11	2.80	8.34	46.52	8.93	1.20	0.162
⑥			8'' 螢石添加後 10mn	16.23	8.95	2.34	3.00	8.42	47.21	9.34	1.32	0.158

在し、その發達せる劈開及等方性なることにより明かに認められる。未溶解の石灰と共に、爐床ドロマイトより來るマグネシヤ（ペリクレーズ）粒の集塊及基質に熔蝕せられつゝある粒子を認める。このペリクレーズは酸化鐵を固溶し、褐色となり、特徴ある蜂巢狀の構造を與へ、光學的等方性であることにより、容易に判別し得る。第III類に於ては Ca-Ferrite と考へられてゐる濃褐色の針狀の結晶を認めることがある。以上の如く、包含物も精鍊過程の進行と共に種々相を呈し變化に富むが、平爐鋼滓の精鍊時の構成過程は、次の如く要約せられる。

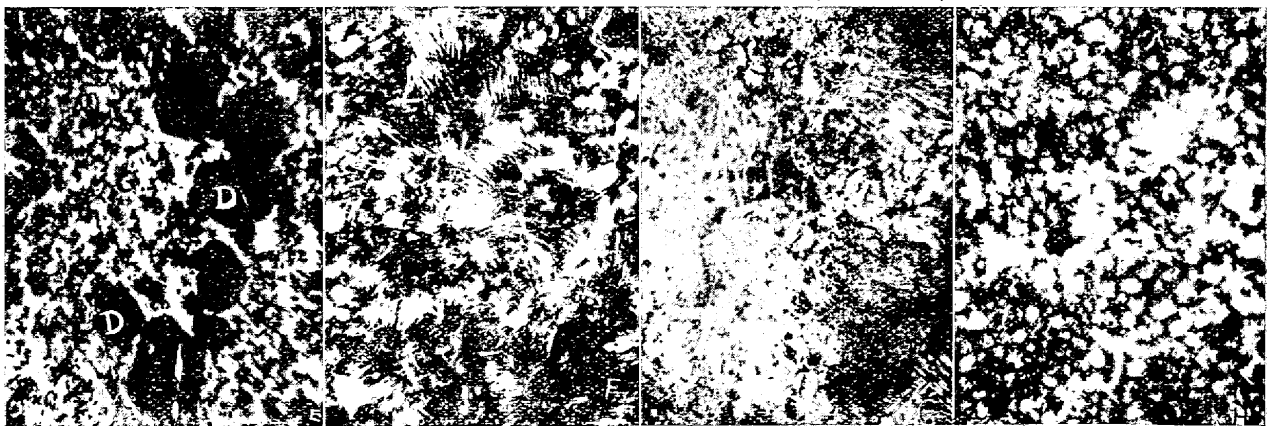
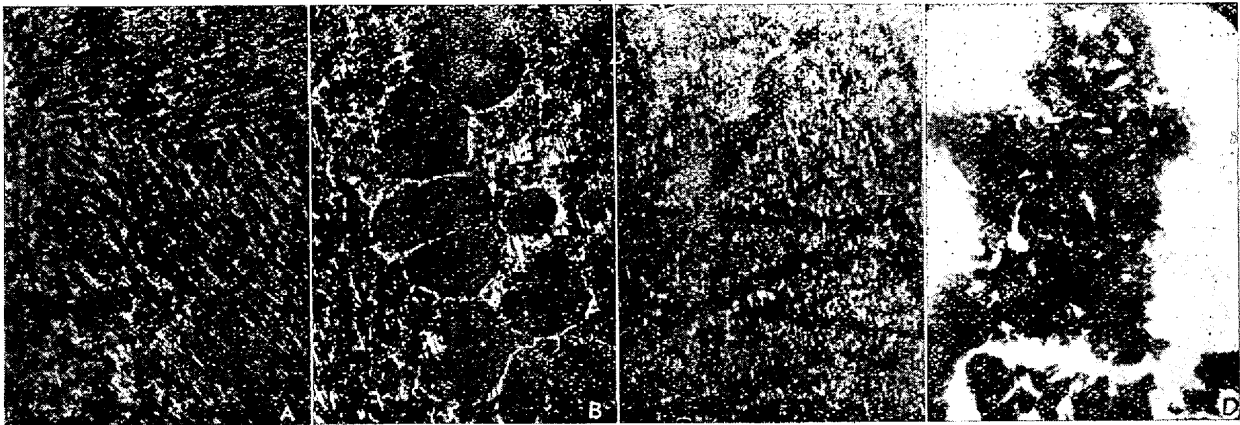


IV. 鋼滓迅速判定への應用

前述の如く、平爐鋼滓の化學的構成は、その鑛物的組成及び化學分析的組成とにより、或程度推測することが出来る。鋼滓を構成する鑛物成分の薄片による觀察は、化學成分の全成分分析に比すれば、短時間で済むが、更に薄片を用ひず、金屬顯微鏡により、反射組織を觀察し、この代用とすれば、更に短時間にて事足り、十分迅速分析法として採用せられる。

方法は極めて簡單である。鋼滓試料をグラインダー。次に鐵板及び硝子板上にて、カーボランダム 50, 150, 200 番にて順次研磨し、最後に同轉布板上で研磨する。鋼滓中の Ca-Silicate は水溶性のため、研磨せられたる状態は、エッチングせられてゐる。通常の目的には、油等のエッチング作用のない液態で研磨する必要はない。

操作に要する時間は、カーボランダム研磨 3mn 以内、同轉布板上に於ける研磨 3mn 以内にて完了する。早きも



(A)~(C) は鋼滓反射組織、(A) は第I類、(B) は第II類、(C) は第III類に屬するものである。(D) は發見せられた最大のクロマイト粒、(E) は CaSiO_3 基質 (G) 中に熔蝕せられつゝあるペリクレーズ D 粒を示す (F) は添加物による鋼滓組成變化に使用したる對照鋼滓、(G) は CaF_2 5% 添加、(H) は MnO 5% 添加による組織の變化を示す、

のは全研磨に用する時間 3mn 程度にて鋼滓の判定を爲し得る。

組織の判定には、薄片による基礎的事實を決定してあるから、何等困難ではないが、細部に互る部分特に未溶解の石灰、マグネシヤ粒等を見ることは困難である。又着色がないため、陰影が明瞭でないが、鋼滓の鹽基度をその特徴ある結晶形により、酸化鐵の存在状態(マグネタイト Fe_3O_4 の存在及び消失)を研磨面の色彩により判定し得られる。寫眞第 2 (A) は、 $3CaO \cdot 2SiO_2$ の針狀晶であつて、第 II 類としたもので CaO/SiO_2 は 2~3 で 2 に近く。寫眞第 2 (B) は、 $2CaO \cdot SiO_2$ で CaO/SiO_2 は 2~3 で 3 に近いもので、寫眞第 2 (C) は $3CaO \cdot SiO_2$ の針狀の結晶であり、 CaO/SiO_2 は 3 以上の時にのみ生ずる。かくの如き結晶の形狀により精鍊中の鋼滓の鹽基度を數 mn の短時間にて決定し得られる。又研磨面の呈する鋼滓の色彩は、前記の如くマグネタイトが消失し、酸化鐵が熔融状態で 2 價の鐵となると、黒色から褐色となる。この鋼滓の色の變化により鋼滓の酸化能力、鋼滓の熟成程度を判断することが出来る。以上の如く、この鋼滓迅速判定法は、脱磷、脱硫等に關し、鹽基度及び鑛石使用法の調整に有用なるものであると思考せられる。

V. 添加物に依る鋼滓の變化

鹽基性平爐鋼滓の構成成分を考察する爲、精鍊途中より取りし鋼滓試料(除滓時の鋼滓)に、鋼滓構成成分を添加して、顯微鏡的觀察を行つて見た。鹽基性平爐鋼滓試料を(成分第 4 表の通り)を炭素坩堝にてタンマン爐中にて再熔融し、添加物を添加し、測温後試料を採取し、添加物なしの試料と比較對照した。添加物は添加後 5mn 對照實驗と同一温度となし、軟鋼性棒にて攪拌後試料を採取する。第 5 表が添加物であつて、参考のため添加前後に於ける試料採取時の鋼滓の流動性を觀察した結果も併記した。

第 4 表

SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
23.92	6.60	2.38	2.94	43.80	9.38	8.56	1.64	0.208

1 の CaF_2 の添加は鋼滓の組織の上に顯著なる變化を與へる。對照實驗に認められた(CaF_2 添加せず) $3CaO \cdot 2SiO_2$ の針狀晶は不明瞭となり、褐色に熔融して居た FeO は黒色小塊狀に凝集してゐるのを認める。これは CaF_2 と FeO との相互溶解性をなきたため、小塊狀に凝集したと思はれる。又薄片中には、 CaF_2 の Liquid Suspension として存する

ものも、その等方的性質により認められた。(寫眞第 2 (F) 對照, (G) CaF_2 5% 添加)(2) の SiO_2 添加は著しく $3CaO \cdot 2SiO_2$ と考へた針狀晶を増大せしめ、10% SiO_2 では Tridymite の結晶が残存してゐた。(6) の Fe_2O_3 及鑛石粉

第 5 表

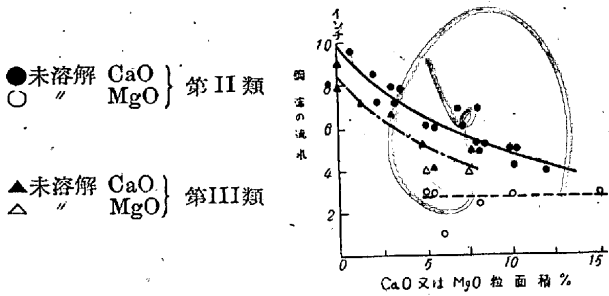
添 加 物	添加量%	Pt-PtRh 高温計 C	添加前との粘性比較
1a CaF_2	5	1350	極めて軟化
1b CaF_2	10	1350	"
2a SiO_2	5	1500	軟 化
2b "	10	1500	" 化
3a FeS	1	1470	軟 化
3b "	3	1510	" 化
4a Fe_3P	1	1450	硬 化
4b "	5	1450	" 化
5a CaO	5	1460	極めて硬化
5b "	10	1460	" 化
6e Fe_2O_3	5	1460	軟 化
6b 鐵 鑛 石	5	1455	" 化
7 一酸化マンガン(MnO)	5	1460	軟 化
8a Al_2O_3	5	1490	硬 化
8b Al_2O_3 5% 後 CaF_2	5	1490	軟 化
9a MgO	5	1460	硬 化
9b MgO	10	1460	極めて硬化
10 Cr_2O_3	1	1460	硬 化
11 CaC_2		1455	硬 化
12 Dolomite (calcined)	5		硬 化
13 $Ca_3(PO_4)_2$	5	1460	硬 化
14a CaS	1	1475	硬 化
14b "	5	1475	" 化

添加により針狀晶は寧ろ増加するが、(7), (5), (9) の CaO , MnO , MgO を添加熔融せしむれば、この針狀晶を消失し、寫眞第 2 (H) に示す如き第 II 類 $2CaO \cdot SiO_2$ 基質と同様の組織となる。即ち Fe_2O_3 又は FeO は鹽基性の性質を示さず、寧ろ低鹽基の基質を作ることが想像せられ、前述の第 I 類の鋼滓が $CaMnSiO_4$ を作るが、 FeO は $CaFeSiO_4$ の如き結晶を作らず、ガラスになると云ふこと Schleicher⁵⁾ の説の如く、 $CaO + MnO + MgO$ は一定になるが、 $CaO + FeO + MnO + MgO$ は一定にならぬ、と云ふ事實と一致するものと考へられる。次に FeS , Fe_3P , Cr_2O_3 等は鋼滓の新しい構成状態に關與せぬものの如く、組織に變りはない Ca_3PO_4 , CaS , $CaO \cdot MgO$ (煨燒ドロマイト) 粉等は、何れも CaO , MgO 等と同じく $3CaO \cdot 2SiO_2$ とせる針狀晶を消失せしめ、 $2CaO \cdot SiO_2$ 組織に移行せしめる。又 Al_2O_3 5% 添加は新鑛物を生ずるが、平爐滓中には存在せぬものであつて、この組成を決定するに至らなかつた。

VI. 鋼滓組成の精鍊に及ぼす影響

鋼滓薄片中に認められる CaO , MgO の未溶物解物質と、鋼滓の精鍊時に於ける粘性との關係を考察した。粘性は Herty の粘度計であつて、通常インナで表し、薄片中に認められる CaO , MgO の未溶解物質の面積百分率を薄片中

の全視野に就き観測した結果(第3表最下欄参照)より、粘性-未溶解物質面積%圖を描くと第3圖の如くなる。即ちCaO, MgO未溶解粒の多い程、粘性は上昇する傾向が



第3圖 未溶解石灰・マグネシヤ粒の量と粘性との關係

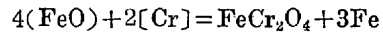
認められる。而してこのCaO, MgOの未溶解粒子の大きさは、數μ~數十μに及んでゐる。

又酸化鐵の存在状態に依る鋼中酸素量の相違がないか、と云ふことが一應考へられる。即ち初期鋼滓に於いては、酸化鐵はマグネタイトとして存在し、精鍊後期の鋼滓に於いては、鐵鍍石添加直後以外の試料にては、マグネタイトを認めず、Ca₂SiO₄粒の周圍に網狀にFeOを析出することを認め、又第III類ではCa-Ferriteと考へられる濃褐黑色針狀結晶を認めるので、これ等の間で鋼滓中の酸化鐵が鋼溶中の[O]量に與る相違を、鋼滓中のFeOの活性度として表して見た。鋼中酸素[O]はハーティ法⁶⁾により、光高温計による鋼溶温度測定にてその鋼溶温度に於ける。Körber等の與へた飽和酸素量⁷⁾[O]_{sat}を求め鋼滓中のFeO活性度を[O]/[O]_{sat}を以て表した。第3表にも見る如く第II類に屬する鋼滓の[O]/[O]_{sat}が最も大なる傾向を示してゐる。[O]の溶解度は温度に依存するが[O]/[O]_{sat}は殆ど温度の影響はないわけであるが(酸化鐵の存在状態

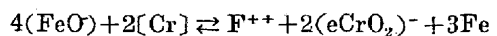
△鋼滓の[O]/[O]_{sat}値は非常に低いことは明かである。(第4圖参照)これは鋼浴中のCrの脱酸作用によることも一應考慮せられるが、鋼浴中のCr量低く且鋼滓中のCr量高き場合に於ても成立する。又この様な低濃度のCrが脱酸作用を行ふとは考へ難いので、寧ろ鋼滓中のFeOの活性度の減少によると考へるのが妥當である。即ち初期鋼滓中にクロマイト粒の存在が認められ、更にクロマイト粒は網狀に2CaO·SiO₂粒間に析出するFeOの中に、次第に小さくなつて行く等の事實が薄片にて觀察せられるから鋼滓中にはCrは(CrO₂)⁻イオン、として存するか、FeCr₂O₄分子として存在するか、明かではないが、鋼滓中のCr₂O₃は、FeOと結合して鋼滓中のFeOの活性度を減少するものと考へられる。第4圖は適當なる表現方法なきため、[O]/[O]_{sat}値と鋼滓中のFeO%とによつて描いたもので、含クロム鋼滓は、何れも活性度極めて低く、クロムを含まぬ鋼滓では、第II類の鋼滓が活性度大で、第III類3CaO·SiO₂基質のものは、活性度低い傾向を有する。

VII. クロムの平衡

[Cr]は溶解初期に於いて酸化し、沸騰精鍊後還元せられMnと同様に瘤(Buckel)を作り、推移することはよく知られてゐる⁷⁾。筆者は前述の如く、鋼滓中に於いてCrはクロマイトとして存在することを、顯微鏡的に初期鋼滓中に於いて認定した。又含クロム鋼滓のFeOの[O]活性度の減少より、鋼滓中のFeOとCr₂O₃とは何等かの結合状態に存することが推測せられる。而して精鍊中に於ける鋼浴中のCr量と[O]量とは、Crの脱酸能力に就て知らるる如く、両者が反應し得る程十分に存在しない。即ちCrの酸化反應は鋼滓中の(FeO)と、鋼浴中の[Cr]との反應と考へるのが妥當である。依て[Cr]の酸化反應式は



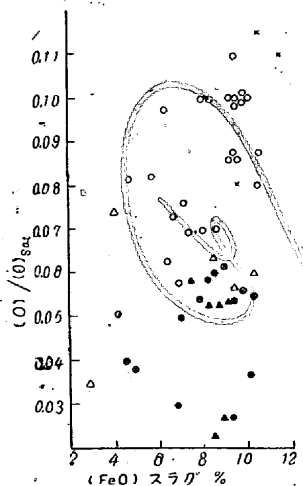
であつて、薄片中に觀察せられた初期鋼滓中のクロマイト(FeCr₂O₄)は、FeCr₂O₄分子として鋼滓中溶解してゐるのでなく、數μ程度の大粒として析出してゐるのであるが、前述せる如く、クロマイト粒は精鍊の進行と共に、次第に溶解し、2CaO·SiO₂粒の周圍に網狀に析出するFeO中に次第に溶解し、赤色のクロマイト粒は小さくなり、遂に消失するに至る。即ちFeCr₂O₄ ⇌ Fe⁺⁺ + 2CrO₂⁻の如き状態となり、溶解するものと考へられる。



.....(2)

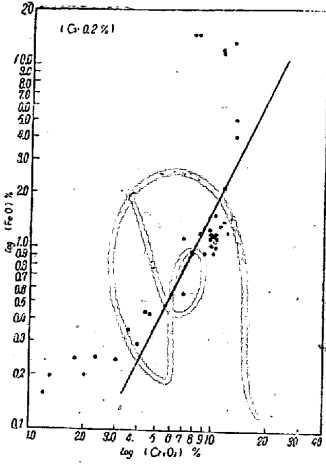
第4圖

- × 第I類
- ⊗ " 含Cr滓
- 第II類
- " 含Cr滓
- △ 第III類
- ▲ " 含Cr滓

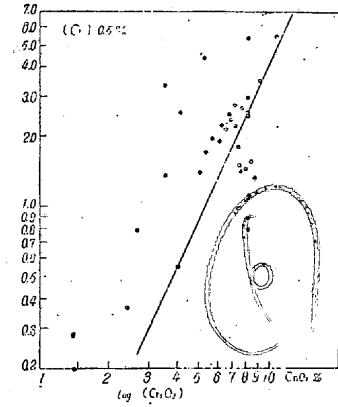


による活性度の相違は、餘り明瞭でない。然し乍ら含クロ

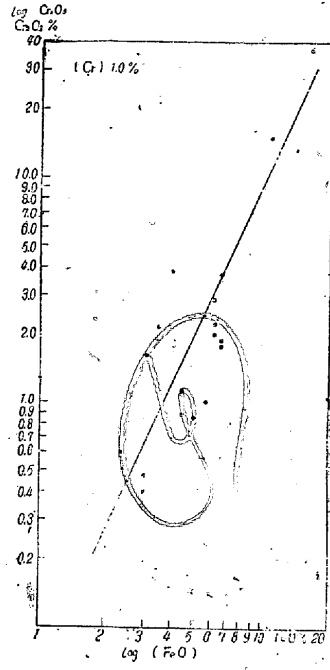
かくの如く、 CrO_2^- イオンとして鋼滓中に溶解して居れば鋼滓中の (FeO) 及 Cr 及び鋼浴中の [Cr] との間には、可逆反應であり平衡關係が存在する筈である。鋼滓中の C を化學分析上、 Cr_2O_3 % として表してゐるので、便宜上



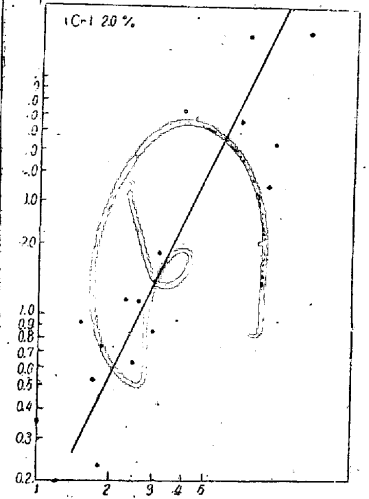
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖

(CrO_2) を (Cr_2O_3) に書きかへ、 $(CrO_2) = 0.554(Cr_2O_3)$ を用ひる。鹽基性平爐及鹽基性電弧爐に於ける記録より $\log(FeO) - \log(Cr_2O_3)$ 値を描いて見ると、第 5 圖~第 8 圖の如くなる。第 5 圖は $[Cr] = 0.2 \pm 0.1\%$ 、第 6 圖は、 $[Cr] = 0.5 \pm 0.1\%$ 、第 7 圖は $[Cr] = 1.0 \pm 0.2\%$ 、第 8 圖は $[Cr] = 2.0 \pm 0.2\%$ の時の鋼滓中の (FeO), (Cr_2O_3) の對數-對數坐標上に描いた點である。溫度その他の關係を考慮すれば、 $\log(FeO) - \log(Cr_2O_3)$ 關係は、直線的關係に表現し得られる。而してこの直線の傾斜 $\tan \alpha \approx 2$ となる。従つて鋼浴中の [Cr] 量及び溫度一定なる時は、 $(Cr_2O_3) \propto (FeO)^2$ に比例する。次に第 9 圖に示す如く、 $[Cr] = 0.1\%$ 、 $[Cr] = 0.2\%$ 、 $[Cr] = 0.5\%$ 、 $[Cr] = 1.0\%$ 、 $[Cr] = 2.0\%$ と [Cr] 一定とせる時の $\log(FeO) - \log(Cr_2O_3)$ 坐標上の關係直線の間隔は、對數的增加を示す。而してこの間隔より [Cr] の反應次數は ≈ 1 である。即ちこの平衡恒數は、次の如く表現し得られる。

$$K' = (Cr_2O_3) / (FeO)^2 [Cr]$$

この對數をとれば、

$$\log K' = \log(Cr_2O_3) - 2\log(FeO) - \log[Cr]$$

で、[Cr] 一定の時 $\log(Cr_2O_3)$ と $\log(FeO)$ とが直線的で、この直線の $\tan \alpha = 2$ であること、及び [Cr] が 0.1%~2.0% の各の直線が對數的關係となり、(FeO) を一定とした時、 $(Cr_2O_3) \propto [Cr]$ となることを満足する。

これは (2) 式の平衡關係を表すことになる。即ち (2) 式の平衡恒數を K とすれば

$$K = (CrO_2)^2 / (FeO)^4 \cdot [Cr]^2$$

$$= (0.554)^2 (Cr_2O_3)^2 / (FeO)^4 \cdot [Cr]^2$$

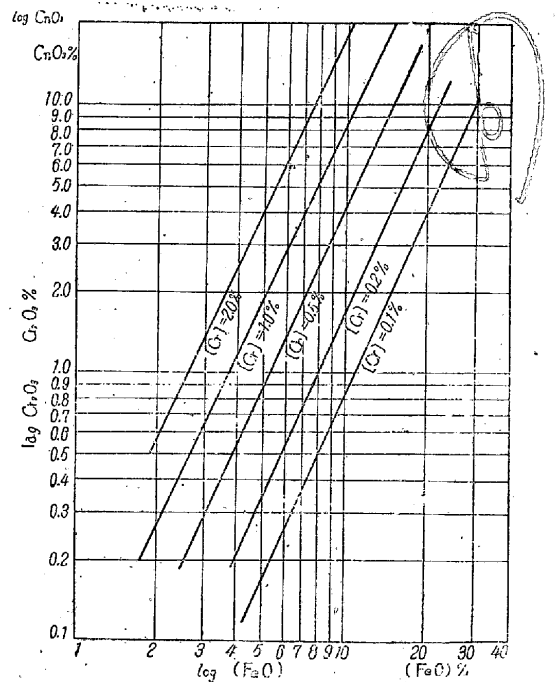
即ち $K = (0.554)^2 K'$

依て便宜上 K' を以て Cr の平衡恒數を表せば

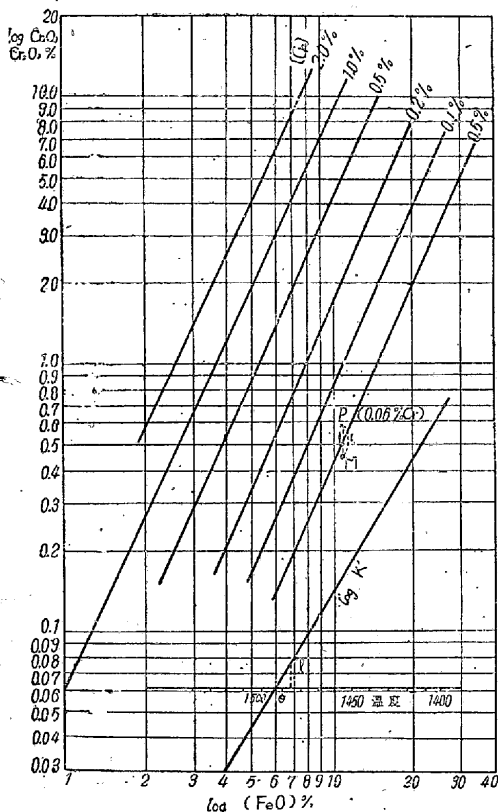
$$K'_{Cr} = (Cr_2O_3) / (FeO)^2 \cdot [Cr]$$

全實驗値より (Cr_2O_3), (FeO) 及 [Cr] の値を以て K'_{Cr} を計算し、杓試験による光高溫計の測溫値を以て $\log K'_{Cr} - (1/T)$ 坐標に描けば、第 10 圖の如くなる。

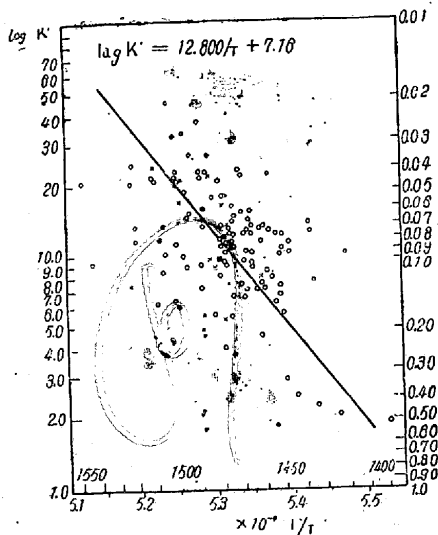
次に第 9 圖及第 10 圖とを組合せて、光高溫計補正なし



第 9 圖

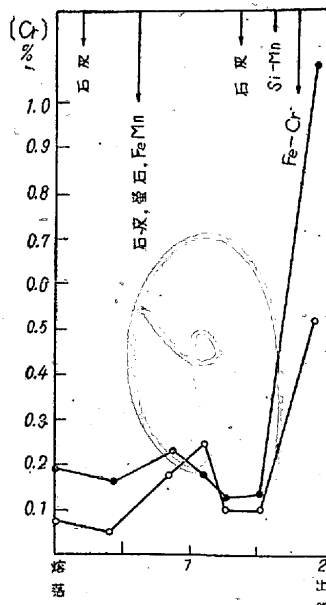


第 10 圖

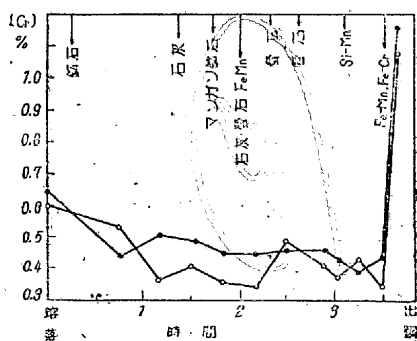


圖中の式は $\log K'_{Cr} = 4 \cdot 1500/T - 2 \cdot 3100$ に訂正

第 11 圖 ○平爐 ×電弧爐

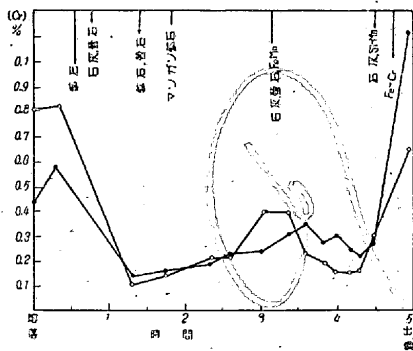


第 12 圖

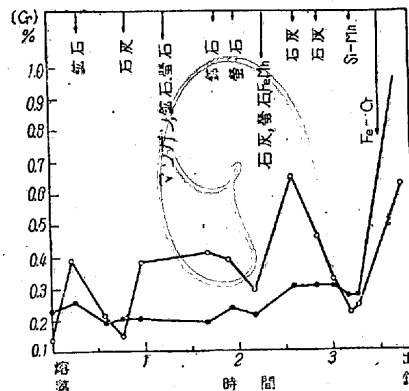


第 13 圖

第 6 第



第 14 圖



第 15 圖

第 7 表

時間	鏞中の (FeO)	(Cr ₂ O ₃)	(Cr)	t ₀ ^(opt)	[Cr]equil	
(1)	14-00	10.88	0.460	0.19	1485	0.07
(2)	14-25	11.46	0.511	0.16	1495	0.05
(3)	14-52	8.99	0.358	0.23	1520	0.18
(4)	15-05	7.69	0.409	0.18	1515	0.25
(5)	15-15	11.46	0.382	0.13	1510	0.10
(6)	15-30	10.30	0.306	0.14	1505	0.10
(7)	15-55	9.28	2.250	1.08	1520	0.52

の温度により鋼滓の(FeO), (Cr₂O₃)分析値より [Cr]equil. を圖表により求めることが出来る。これを第 11 圖に示す圖の下方の log K'-(1/T)關係より、温度 t に於ける log K' を求め、その温度に於ける log K' の補正值を t とする。log (FeO)-log(Cr₂O₃)坐標上に (FeO), (Cr₂O₃)分析値よりの値に相當する點例へば M より t だけの長さを log(Cr₂O₃)

時間	鏞中の (FeO)	(Cr ₂ O ₃)	(Cr)	t ₀ ^(opt)	[Cr]equil.	
(1)	13-10	4.77	1.60	0.64	1475	0.60
(2)	13-55	9.37	4.22	0.44	1495	0.53
(3)	14-20	8.69	2.92	0.50	1475	0.36
(4)	14-43	7.80	2.64	0.49	1470	0.40
(5)	15-00	7.94	2.98	0.44	1470	0.36
(6)	15-13	8.09	2.59	0.45	1475	0.34
(7)	15-40	8.08	2.29	0.45	1495	0.48
(8)	16-05	6.93	2.09	0.42	1470	0.40
(9)	16-12	6.79	2.06	0.42	1465	0.37
(10)	16-25	8.09	2.24	0.38	1490	0.60
(11)	16-40	8.09	2.14	0.43	1530	0.26
(12)	16-50	6.21	2.09	1.16	1550	1.08

坐標軸に平行に取つた點 P の [Cr] % を求めればよい。第 6~9 表は K'_{Cr}より算出した [Cr]equil% で第 12 圖は [Cr]equil と實際の [Cr] % との推移を時間的に描いたもので、[Cr]の動向が明かに觀取され、何れも [Cr]equil.

第 8 表

時間	鏡中の (FeO)	(Cr ₂ O ₃)	[Cr]	t(opt)	[Cr]equil.	
(1)	10-13	4.32	6.71	0.43	1420	0.80
(2)	10-33	4.91	6.71	0.57	1435	0.82
(3)	11-30	11.27	7.09	0.14	1445	0.10
(4)	11-56	10.69	4.04	0.16	1460	0.14
(5)	12-24	11.70	3.26	0.17	1470	0.15
(6)	12-33	9.68	3.69	0.22	1450	0.21
(7)	12-45	9.25	3.05	0.23	1455	0.21
(8)	13-13	6.94	1.83	0.30	1480	0.39
(9)	13-26	7.80	1.53	0.34	1455	0.22
(10)	13-40	8.52	1.73	0.27	1450	0.19
(11)	13-52	9.10	1.60	0.30	1450	0.15
(12)	14-02	9.82	1.75	0.24	1462	0.15
(13)	14-10	10.33	1.63	0.21	1462	0.16
(14)	14-20	9.03	1.70	0.27	1498	0.30
(15)	14-45	8.52	3.79	1.14	1510	0.65

第 9 表

時間	鏡中の (FeO)	(Cr ₂ O ₃)	[Cr]	t(opt)	[Cr]equil.	
(1)	10-50	10.31	12.79	0.23	1400	0.14
(2)	11-03	7.75	16.05	0.26	1420	0.39
(3)	11-22	12.51	13.54	0.20	1435	0.21
(4)	11-35	10.38	11.99	0.21	1425	0.15
(5)	12-08	8.17	15.12	0.21	1430	0.39
(6)	12-31	9.67	14.72	0.19	1453	0.42
(7)	12-50	9.95	13.02	0.24	1455	0.37
(8)	13-00	9.24	6.02	0.21	1453	0.29
(9)	13-25	6.97	4.84	0.30	1480	0.65
(10)	13-40	8.39	3.40	0.30	1506	0.42
(11)	13-50	8.67	3.16	0.30	1450	0.32
(12)	14-00	9.31	2.61	0.27	1460	0.21
(13)	14-07	9.88	2.57	0.27	1508	0.24
(14)	14-35	9.24	5.42	0.02	1495	0.63

値に近づかんとしてゐる。以上は統計的な記録による半實驗式的な平衡恒數であるが、Cr の平衡恒數の溫度係數が正の値を有することより、Cr は低温酸化し、高温に於ては若干鋼滓中より鋼浴中に還元せられることを示し、Fe-Cr 添加は高温に於いて行ふことがその歩留を大ならしめることを了解し得られる。又この関係を使用すれば、装入鋼屑中の Cr 含量による熔落 Cr 量は、鋼滓量、溫度、鋼滓中の (FeO) の函數として表示せられ、鹽基性平爐に於ける特殊鋼熔解に利用せられる。

科學動員協會試薬委員會審定試薬規格

- 【ア】 (1) 亞鉛 (2) 亞硝酸カリウム (3) 亞硝酸コバルトナトリウム (4) 亞硝酸ナトリウム (5) アセトン (6) アゾリトミン (7) アニリンソ (8) 亞砒酸 (9) 亞砒酸ナトリウム (10) アミルアルコール (イソ) (11) 亞硫酸ナトリウム (12) アリザリンスルホン酸 (13) アルミニウム (14) 安息香酸 (15) アンチモン (16) アンモニア水
- 【イ】 (17) 硫黄 (18) 一酸化鉛 (リサーチ、密佐僧) (19) イオンデゴカルミン
- 【ウ】 (20) ヴアセリン (21) ウレタン
- 【エ】 (22) エオシン (23) エチルアルコール (24) エチルエーテル (25) 鹽化亞鉛 (26) 鹽化アルミニウム (27) 鹽化アンモニウム (28) 鹽化カリウム (29) 鹽化カルシウム (30) 鹽化金 (31) 鹽化コバルト (32) 鹽化スルフルル (33) 鹽化第一水銀 (34) 鹽化第二水銀 (35) 鹽化第一錫 (36) 鹽化第二錫 (37) 鹽化第一鐵 (38) 鹽

VIII. 結 論

鹽基性平爐鋼滓は、その精鍊過程に従ひ、その珪酸カルシウム基質を變化し、同時に未溶解物質、酸化鐵の存在状態等も、これに従つて變化する。珪酸カルシウム基質の變化により、鋼滓の鹽基度を迅速に判定することの可能なることを知り、鋼滓の精鍊作用を判断するに、鋼滓の顯微鏡的觀察は、その化學分析同様、有用なものであることを知つた。これ等の顯微鏡的に觀察せられる鋼滓の組織より得られる鋼滓の判定は、個々の精鍊狀況に就いて行はれるが、概括的事項として、未溶解物質の残留は粘性を高め、酸化鐵の存在状態により鋼滓の酸化能力を異にし、特に鋼滓中の (Cr₂O₃) は鋼滓の酸化能力を低下せしめる。鋼滓中のクロムと酸化鐵及鋼浴中に於けるクロムとの間の平衡關係に就て、鋼滓の顯微鏡的觀察及び化學分析値の統計的記録より、半實驗式的の平衡恒數を求め、Cr の精鍊中の動向を或程度知ることが出來た。

引用文獻

- 1) Iron & Coal. Trad. Rev. 130 ('35) 170
St. Ei. 55 ('35) 933
- 2) Iron Age. ('41) Feb. 27, P. 62
- 3) V. D. I. (41)
- 4) A. N. Winchell: Microscopic Character of Artificial Minerals.
- 5) Arch. Eisenh. 4 ('30/'31) 239
- 6) K. C. Macutcheon. L. J. Rautis: A. I. M. M. E. (Ir. & St. Div.) ('45) P. 133
- 7) St. Ei. 52 ('32) 133
- 8) Hauck: St. Ei. 61 ('41) 201. M.

化第二鐵 (59) 鹽化第一銅 (40) 鹽化第二銅 (41) 鹽化第二銅アンモン (42) 鹽化チオニル (43) 鹽化ナトリウム (44) 鹽化白金 (45) 鹽化パラヂウム (46) 鹽化バリウム (47) 鹽化ベンチル (48) 鹽化マグネシウム (49) 鹽酸 (鹽化水素酸) (50) 鹽酸シンコニン (51) 鹽酸セミカルバデト (52) 鹽酸ヒドラゼン (53) 鹽酸ヒドロキシルアミン (54) 鹽酸フェニルヒドラゼン (55) 鹽酸ベンチデン (56) 鹽酸メタフェニレンヂアミン (57) 鹽素酸カリウム

- 【オ】 (58) 黄磷 (59) 8-オキシキノリン (60) オスミウム酸
- 【カ】 (61) 過鹽素酸 (62) 海砂 (63) 過酸化水素水 (64) 過酸化鉛 (65) 過酸化ナトリウム (66) 過酸化バリウム (67) 活性炭素 (68) カゼイン (69) カドミウム (70) カナダバルサム (71) 過硼酸ナトリウム (72) 過マンガン酸カリウム (73) 可溶性澱粉 (74) 硝子綿 (75) 過硫酸アンモニウム (76) 過硫酸カリウム (77) カリウム (78) 輕石 (79) カルシウム (80) 還元鐵 (81) 寒天