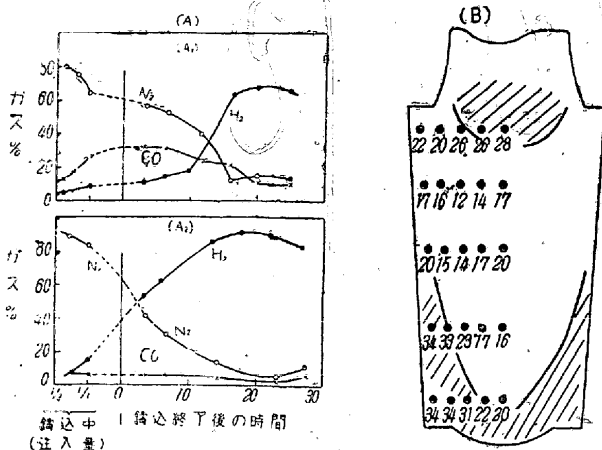


して第6圖の如くドイツで試験した例があります。



A: 鑄込及凝固中の逸出ガス (Klinger)  
 A<sub>1</sub>: 半鎮靜鋼 (鹽基性平爐)  
 A<sub>2</sub>: 鎮靜鋼 ( " )  
 B: 鋼塊の窒素 (4t) % × 1000  
 第6圖 熔鋼中の窒素

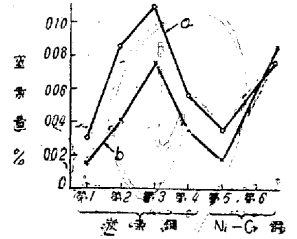
即ち鎮靜鋼でも、半鎮靜鋼でも、熔鋼面から逃げるガスには、窒素が最も多く、水素は少いのです。凝固が進むにつれて、今度は逆に水素が逃げ易くなつて、窒素は出ません。この點は注目すべきことであつて、この現象があるので、第6圖の右側に示した様に鋼塊の窒素は、相當に偏析があつて、ゆつくり凝固した部分は、周邊部に比較して、窒素量がずつと減少してゐます。

凝固後の鋼中の窒素は、固溶體と窒化物の兩方に別れてゐる筈ですが、實用鋼の場合には、總て窒化物として取扱つても差支へない様であります。例へば第7圖の左側に示した様に全窒素量を測定する真空熔融法と、窒化物を分析する酸溶解法と比較しても、殆ど同等であつて、寧ろ後者

の方が窒素分析値としては良好の様であります。

a: 酸溶解法 (學振法)  
 b: 真空溶解法  
 熱處理による變化 (Ni-Cr 鋼)

	窒素分析値 %	残渣中
	HCl 可溶部	
鋼塊	0.0028	0.0013
焼入のまま	0.0042	痕跡
焼入戻	0.0011	0.0033
同一熔鋼に Al 0.5% を加へ焼入戻	0.0044	痕跡



第7圖 固鋼中の窒素

尙アルミニウムその他二三の金屬は、安定な窒化物を作り易いことや、クロムを含有する鋼中の窒素は、熱處理によつて炭化物中に移動することなどは、早矢土、胡田兩氏が研究されてゐますが、面白い現象ですから、第7圖の右側に例示して置きました。

## VII 結 言

鋼とガスとの關係に就ては、古くから注目され、現在も極めて重要な問題として盛んに研究されて居りますが、測定や研究方法が厄介なので、未だ一般的な結論もついて居りません。然しこの戦時下では、今迄の知識を曲りなりにも纏めて、製鋼作業改善に資するの必要に迫られて居りますので、茲にその一端にもならばと思つて、各製鋼法に於けるガスの變化の傾向を大觀して、今後の改善に關する私見を述べ、更に鋼中にガスが存在する状態に就て、注目すべき二三を示して、御参考に供した次第であります。皆さんの御指教を頂きたいと存じます。

## 翻 譯

### マンガン及び珪素の反應 (I)

(H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse Bd. II: Die Reaktionen von Mangan und Silizium S. 95~105)

塚 田 泰

#### I. 概 説

酸性の製鋼法に於ては、マンガン及び珪素の化學作用に關する法則は、極めて密接に關聯してゐるから、重複を避ける爲に、兩者の反應を纏めて取扱ふ必要がある。鹽基性煉

業に於ては、珪素は操業の初期に既に燃焼してしまふからその反應は、脱酸を除けば、以後の溶解の經過に、もはや實質上の意義を有しない。脱酸に就ては別の章で取扱ふことにする。従つてトーマス轉爐や、普通の鹽基性平爐に於ける珪素の酸化還元に關する熔鋼—鋼滓間の相互作用は、あ

まり重要でないから、マンガン反應を述べる際に、極く簡単に觸れる事としよう。

マンガンが熔鋼から鋼滓に移行したり、或はその逆方向に移動する現象は、製鋼業者が古くから關心を寄せてゐた。その理由は、一つにはこの反應の起る方向や程度に依つて、製品の品質が豫想出来るかと考へたからであり、他にはかやうな附隨元素の燃焼は、經濟的の損失になるので、適當な操業に依つて、これを或る限度に留めんとしたからである。

珪素反應を述べるにあつても、同様な見方が出来るのであるが、しかし既述の如く、酸性操業に於てのみ意味を有するものであり、しかも品質の問題を除けば、經濟的の事はあまり著しい問題とならない。

以下の論述に於ては、先づマンガンや珪素が鋼滓から熔鋼へ、或はその逆への移行を支配せる條件を數量的に明かにすべく、これ等の元素の反應の機構に關して、深く考察を進めねばならぬ。この目的の爲には反應方向を支配する所の平衡状態を明かにして行く他に方法がない。但しその際反應に與る諸物質の化學反應や、濃度の均一化が急速に行はれるか、それとも何かの事情で阻止さるかは別問題である既に平衡法則が知られたならば、實際の反應が平衡に依つて示された状態にどの程度に到達し得るかとか、如何なる特別の現象や性質や状態が、所謂「平衡への距離」を定めてゐるのかを研究するのは第二の問題として残されてゐるのである。

## II 鹽基性製鋼作業に於ける マンガンの反應

### 平衡指示値 (Gleichgewichtskennzahl) ( $K_{Mn}$ ) に関する研究

製鋼の際に起る反應を深く考察する事は、溫度の影響を顧みなかつた爲に、永らく困難とされてゐた、マンガン反應の問題を物理化學的の基礎から取扱はんとした(初期の研究者例へば P. M. Macnair<sup>1)</sup>, T. P. Colclough<sup>2)</sup>, E. Faust<sup>3)</sup>) は同時に採取した熔鋼と鋼滓試料の分析的研究に依り

$$(\sum \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\sum \text{MnO}) = (K_{Mn})$$

なる式の數値、或は鋼滓中の酸化マンガンの全濃度 ( $\sum \text{MnO}$ ) や、酸化鐵の全濃度 ( $\sum \text{FeO}$ ) を取扱つた類似の式の數値を算出することに留まつてゐた。この種の式は、多くは  $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$  の反應に對し、全濃度を用

ひて直ちに質量作用の法則を適用せんとする考から發してゐる。既に論じた如く、(6頁以下参照)か様な考へ方は、變化に與かる物質が完全に遊離の状態にあるか、又は遊離濃度に比例する場合にあてはまるのであつて、5頁に述べた制限を除けば、かやうな場合にのみ上式は質量作用の法則をあらはしてゐるのである。

我々は事實全鐵の濃度 ( $\sum \text{Fe}$ ) は、決して遊離酸化鐵の濃度 ( $\text{FeO}$ ) と同等なものではなく、寧ろ兩者の間には溫度の他鋼滓の他の成分が支配する所の、獨だ複雑な關係が存在する事を確證し得てゐる。

Colclough は鐵の全含有量から計算された濃度 ( $\sum \text{FeO}$ ) の代りに、分析で定められた二價の鐵のみを上式に入れてゐるが、これとても「遊離」の酸化鐵と同等なものではない。<sup>5)</sup>

酸化マンガンの全濃度 ( $\sum \text{MnO}$ ) と遊離濃度 ( $\text{MnO}$ ) の相等しいこと、或はそれ等が比例する事も、亦前述せる所に従つて成立しない。實際の鋼滓には常に存在してゐる珪酸の影響を受けて、珪酸マンガンが生成されて、その量は溫度や、他の鋼滓成分の濃度と共に規則的に變化する。

従つて全濃度を入れて作つた式

$$(\sum \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\sum \text{MnO}) = (K_{Mn})$$

は質量作用の法則の式にあらざる事は明瞭である。か様にこの恒數を表はすものではなくて、寧ろ——6頁の意味に於て——平衡指示値とも考ふべきものであり、平衡恒數とは單に形式的に外觀が類似せるに過ぎない。 $(K_{Mn})$  なる値のかくの如き性質を括弧を附して示すことにする。

かやうな譯であるから平衡指示値 ( $K_{Mn}$ ) が平衡恒數の如き特徴を有し、一定溫度では不變である等と考へてはならない。遊離濃度と全濃度の關係が、他の鋼滓成分に依存すると言ふ事情の爲に、( $K_{Mn}$ ) はたとへ、溫度一定でも他の鋼滓成分の濃度變化に依つて、その値を變化する。尙その他にも ( $K_{Mn}$ ) が、眞の平衡恒數に比して根本的に相違を示す事が認められる。<sup>6)</sup>

それにも拘らず ( $K_{Mn}$ ) を、法則的に取扱ひ得る様になしようとする種々の試みが行はれ、その結果次第にマンガン反應の問題が解明されて來た。次にこの方面の比較的重要な研究に就て述べよう。<sup>7)</sup>

溫度や鋼滓の組成の影響を考慮に入れた、マンガン反應の平衡法則を確定せんとする最初の試みは、C. H. Herty jr.<sup>8)</sup> に發するもので、實際操業の測定や、實驗室的測定から導き出したその平衡條件は、最も新しい所では次の様

な式に表はれてゐる。<sup>9)</sup>

$$\log (K_{Mn}) = \log \left\{ \frac{[Mn](\sum FeO)}{(\sum MnO)\sqrt{B}} \right\} \\ = -1.1260/T + 5.76$$

この式中、有効酸化鉄濃度  $(\sum FeO)'$  は、分析に依つて求められた鋼滓の二價及三價の鐵含有量から、Herty の考へ方に従つて算出される。B なる量は「遊離鹽基」の濃度を表はし、化學的に結合して居ない酸化カルシウムと考へられる、その算出は 25 頁に述べた方法に依るものである。その他鋼滓成分の濃度は、全部モル分率を以て表はされてゐるが、熔鋼のマンガン含有量  $[Mn]$  は重量百分率の儘にしてある。

### Herty に依る平衡計算の實例

鋼滓の分析結果は重量百分率で次の如くであるとする、

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
濃 度	12.0	5.5	15.3	7.5	47.51	6.0	3.0	2.6
分 子 量	71.8	159.7	60.1	70.9	56.1	40.3	101.9	42.1
百分率に對するモル數	0.167	0.034	0.255	0.106	0.850	0.149	0.029	0.018

それぞれを各々の分子量で割ると、百分率に對するモル數が得られる

Herty の考に依れば、1 モルの Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からモルの FeO、従つて上述の場合には  $3 \times 0.34 = 0.102$  モルの FeO が生じ更に 1 モルの P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 3 モルの CaO と、1 モルの SiO<sub>2</sub> は 1 モルの CaO と結合するから上の分析結果は次の如くなる。

(百分率に對するモル數)

FeO	CaO-SiO <sub>2</sub>	(CaO) <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO=B
0.269	0.255	0.054	0.106	0.149	0.029	0.541

百分率に對するモル數の和は 1.403 となる、モル分率を計算するには、凡てのモル數の和が 1 となる様にするのであるから、上の數字を 1.403 で割れば良い。従つてモル分率は次の如くなる。

FeO	CaO-SiO <sub>2</sub>	(CaO) <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO=B
0.192	0.182	0.038	0.074	0.106	0.021	0.386

Herty の式に依れば 1627°C ( $T=1900^\circ$ ) に於て  $(K_{Mn})$  は 0.68 と計算され、従つて上述の組成を有する鋼滓と、1627°C に於て平衡にある熔鋼中のマンガン含有量は、次の如くなる。

$$[Mn] = (\sum MnO)\sqrt{B}/(\sum FeO)'(K_{Mn}) \\ = 0.074 \cdot 0.621 / 0.192 \cdot 0.68 = 0.35 \text{ (重量百分率)}$$

Herty の述べる所に依れば、この計算法は、鋼滓が 5% 以上の磷酸を含む場合には用ひられない。その上この法則

は、一つには實驗的根據が不十分な爲、一つにはその基礎となる理論的假定に基づく缺點の爲、往々計算と觀測結果の満足すべき一致が得られない。<sup>10)</sup>

E. Faust<sup>11)</sup> は次の如き式を用ひた

$$(K_{Mn})' = (\sum Mn)[Fe]/(\sum Fe)[Mn]$$

この式中  $(\sum Mn)$  は鋼滓中の全マンガン含有量は表はし  $[Fe]$  は熔鋼中の鐵含有量で、これは 100 に等しいと考へられる、全ての量は重量百分率であらしてある、式を統一する爲に上式を平衡指示値

$$(K_{Mn}) = (\sum FeO)(Mn)/(\sum MnO)$$

に變形して見ると、マンガンと鐵の原子量は事實上等しいから、兩式の間には次の簡単な關係が成立する。

$$(K_{Mn}) = 100/(K_{Mn})'$$

Faust の觀察に依れば、トーマス法に於ける  $(K_{Mn})$  は 0.278 と 0.526 との間を變化し、平均値としては  $(K_{Mn}) = 0.405$  となる。Hoersch 法の仕上期の平均値も、略同じ位の大きさになる事が見出されてゐる。觀測値がかやうに變化するのは、溫度の變化する爲と説明されてゐるが、溫度測定は遺憾ながら行はれてゐない。然しトーマス法の場合には、高温の銑鐵 (Roheisen) を挿入する爲に  $(K_{Mn})$  が増大する事は明かである。

大石源治氏<sup>12)</sup> は實際操業及實驗室の熔解に依つて  $(K_{Mn})$  は (大石氏の選んだ意味に於ける)<sup>3)</sup>「鹽基度」b が増すと共に大となる事を示した。但し彼の與へた値は、鋼の炭素含有量が少く、Mn を 0.3% 以上含まぬ場合にのみ適用すべきである。この報告では溫度變化の影響に就ては觸れてゐない。

G. Tammann 及 W. Oelsen<sup>14)</sup> は、Faust と同じ様に平爐及轉爐法に於ける鋼滓及熔鋼の組成に關し、これ迄の文獻にあらはれた所を利用して次の式を用ひた。

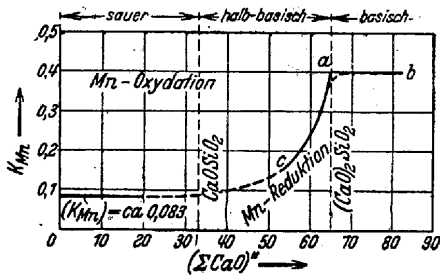
$$(K_{Mn})' = (\sum MnO) 100 / (\sum FeO) [Mn]$$

彼の結果も統一上逆數を取り、100 を乘じて表はす事とする。

$$(K_{Mn}) = 100 / (K_{Mn})' = (\sum FeO)[Mn] / (\sum MnO)$$

第 53 圖に示せる如く、鋼滓中の石灰及珪酸の含有量が  $(K_{Mn})$  の値を支配する事が認められた。

第 53 圖の横軸には、鋼滓中に含まれてゐる石灰-珪酸の混合物中の石灰の百分率を取つた。その際分析的に求められる全石灰量  $(\sum CaO)$  から、先づ三磷酸石灰として結合せる石灰を除いて  $(\sum CaO)' = (\sum CaO) - 1.18(\sum P_2O_5)^{15)}$  とし、これと全珪酸の濃度から



第53圖 平衡指示値( $K_{Mn}$ )の「鹽基度」 $B$ に依る變化 (Tammann 及 Oelsen)

$$(\Sigma CaO)' = (\Sigma CaO) \cdot 100 / (\Sigma CaO) + (\Sigma SiO_2)$$

なる量を作り、これを ( $K_{Mn}$ ) の變化の規準と考へたのである。實驗的に得られた點を結んで、Tammann 及び Oelsen は e-a-b なる平均の線を引き、a 點に於てクニツク (折點)<sup>16)</sup> があらはれる。點 a は略化合物  $(CaO)_2 \cdot SiO_2$  に相當する石灰珪酸化にあつてゐる。

Tammann 及び Oelsen はこれらの事實を次の如く法則の形にして述べてゐる。即ち「磷酸と結合せる量だけを除いた鋼滓中の石灰含有量 ( $\Sigma CaO$ )' が、 $(CaO)_2 \cdot SiO_2$  を形成する爲に必要な石灰量より大ならば、恒數 ( $K_{Mn}$ ) は ( $\Sigma CaO$ )' には關係せず、(第53圖の直線 a-b,  $K_{Mn}$  = 約0.40)、( $\Sigma CaO$ ) がそれよりも小ならば、石灰含有量が減少するに伴つて ( $K_{Mn}$ ) も小となる (圖 a-c)』

Tammann 及び Oelsen に依れば ( $K_{Mn}$ ) の溫度に依る變化は極めて小さく、實驗値のパラツキの範圍内にある。但し本文中にも述べられてゐる如く、曲線 e-a-b はマンガンの反應の法則を近似的に表はしてゐるに過ぎず、實際に於ても大體の見當をつけるとすれば、略かやうになると心得て使用すべきものである。

尙石灰と珪酸の影響を更に詳細に取扱つたものとしては、Ed. Maurer 及び W. Bischof<sup>17)</sup> があり、恒數を次式の如くあらはしてゐる。

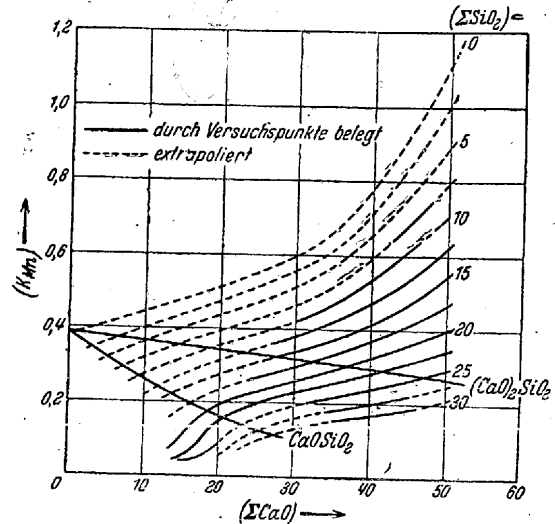
$$(K_{Mn}) = (\Sigma Fe) (Mn) / (\Sigma Mn)$$

$$((= (\Sigma FeO)(Mn) / (\Sigma MnO))$$

式中 ( $\Sigma Fe$ ) 及び ( $\Sigma Mn$ ) は、鋼滓中の全鐵及び全マンガンの含有量を意味する。かやうな式を用ひたのは、鋼滓中に3價の鐵の存在する爲に、反應の理論的取扱に生ずる困難を回避せんとしたのであるが、鐵とマンガンは原子量は殆ど等しいので、この式は先に選んだ平衡指示値に實際上は同一なものとなる。

凡ての反應は平衡に向つてのみ進行し得ると云ふ根本法則に依り、( $K_{Mn}$ ) の値は、反應の方向を考へるに必要であ

る。<sup>18)</sup> 實驗的根據は文獻中にある鹽基性及び酸性の轉爐や平爐精鍊の溶解報告中の分析のデータや彼等自身の觀測結果に依るものである。凡ての試料の平均溫度としては  $1600^\circ C$  が採用せられてゐる。



第54圖 鹽基性鋼滓の石灰及珪酸全含有量と平衡指示値 ( $K_{Mn}$ ) の關係 (Maurer 及 Bischof の基本圖)

これ等の研究の結果は、第54圖の基本圖中にあらはされてゐる。

この圖は珪酸含有量を異にした鋼滓に就て、その全石灰含有量 ( $\Sigma CaO$ ) と ( $K_{Mn}$ ) の關係を示したもので、圖を横ぎる二本の曲線は、鋼滓中の石灰と珪酸が  $(CaO) \cdot SiO_2$  及  $CaO \cdot SiO_2$  なる化合物のみを作るとした場合の、これらの濃度を示すものである。

Maurer 及 Bischof は、更に熔鋼及鋼滓中の附隨成分の影響を研究し、磷酸が特に ( $K_{Mn}$ ) の値を低下させる事を確めた。磷酸を含む鋼滓に對して ( $K_{Mn}$ ) の正しい値を得る爲には、第54圖から得られる値より、次の如き値だけ減じなければならぬ。

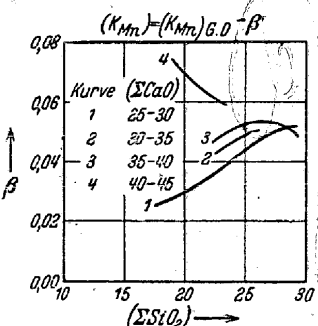
( $\Sigma P_2O_5$ )	1	5	10	15	20	25
( $\Sigma P_2O_5$ ) に對する控除額	0	0.03	0.10	0.21	0.38	0.56

例 ( $\Sigma CaO$ ) = 40, ( $\Sigma SiO_2$ ) = 15 なる磷酸を含まぬ鋼滓に對しては、( $K_{Mn}$ ) は第54圖より 0.41 となる。石灰及び珪酸含有量が同じでも、鋼滓が 15% の  $P_2O_5$  を含む場合には、( $K_{Mn}$ ) は  $0.41 - 0.21 = 0.20$  となる。

かかる事實に對する Maurer 及び Bischof の解釋では冶金的の鋼滓中では、磷酸は四磷酸石灰なる化合物として存在してゐるらしいと言ふ結果になる。

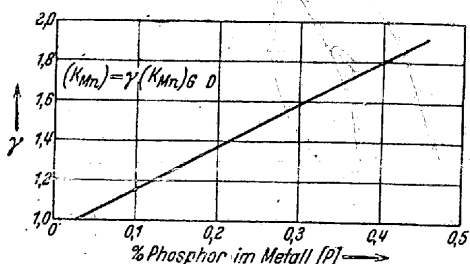
マグネシアも亦 ( $K_{Mn}$ ) を減少せしめるが、アルミナは珪酸含有量が少ない時には恒數を大ならしめ、珪酸が増加す

れば小ならしめる。マグネシアの影響に就ては、MgOは高温では非常に鹽基性の性質を失ふ、といふ H. Salmang 及 F. Schick<sup>17)</sup>の觀察に一致するわけである。平衡指示値の補正は、10%以上の MgO を含む鋼滓に對しては、第54圖から得られる値  $(K_{Mn})_{G.D.}$  より、第55圖に示す補正值  $\beta$  を減じて行ふ、アルミナの作用を説明する爲に、Maurer 及 Bischof は珪酸含有量の少ない場合には、 $FeO \cdot Al_2O_3$  の化合物が又珪酸の多い酸性鋼滓では、恐らくアルミナマンガン珪酸鹽が出來てゐるのであらう、といふ假定をしてゐる。普通の鹽基性鋼滓では、多くの場合アルミナ含有量は甚だ少いから影響はない。



第55圖 MgO10%以上の場合第54圖より得られる平衡指示値  $(K_{Mn})_{G.D.}$  に對する補正 (Maurer 及 Bischof)

Maurer 及び Bischof は、熔鋼が珪素を多量に含む場合には、 $(K_{Mn})$  が高められる事を確めてゐる。例へば 1.2% の Si を含む場合には、第54圖から得られる値の2倍にも高くなる。この觀察に對する説明としては、後に(原著119頁)詳しく論ずる積であるが、鋼中に珪化マンガンが出來ると假定されてゐる。更に極めて注目すべき事は、熔鋼に溶解せる磷がマンガンの平衡位置を、極めて鋭敏に偏移せしめ得る事で、これに就ては彼等は種々の方面からその證明を行つて確めてゐる。

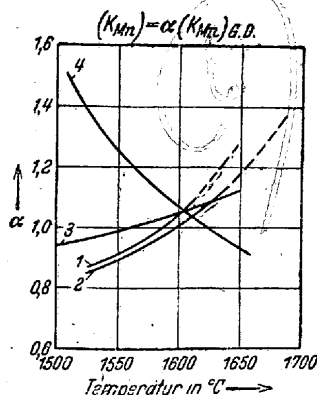


第56圖 熔鋼中磷含有量高き場合第54圖より得られる平衡指示値  $(K_{Mn})_{G.D.}$  に對する補正 (Maurer 及 Bischof)

第54圖の基本圖から得られる平衡指示値  $(K_{Mn})$  には、第56圖に示す如き、 $[P]$  に依る係數  $\gamma$  を乗じなければならない、 $(K_{Mn})$  の温度に依る變化は、Maurer 及 Bischof に依れば、鋼滓の組成特に珪酸含有量に依つて變化する。温度に依る補正を施すには、基本圖(第54圖)から得られる値  $(K_{Mn})_{G.D.}$  に、温度に依つて定まる係數  $\alpha$  を乗じ、そ

れぞれ觀測温度に應じた恒數  $(K_{Mn}) = \alpha \cdot (K_{Mn})_{G.D.}$  得るのである。

數種の鋼滓に對する係數  $\alpha$  は第57圖に示す。



第57圖 第54圖より得られる平衡指示値  $(K_{Mn})_{G.D.}$  の温度に依る補正 (Maurer 及 Bischof)

曲線	$(\Sigma CaO)$	$(\Sigma SiO_2)$
1	35~45	15~20
2	35~45	20~25
3	35~45	25~35
4	酸性鋼滓	

例.  $(\Sigma CaO) = 40,$   
 $(\Sigma SiO_2) = 15$  なる組成の鋼滓に對しては第54圖より  $(K_{Mn})_{G.D.} = 0.42, 1540^\circ C$  に於ては(第57圖曲線1より)  $\alpha = 0.9$  従つて  $(K_{Mn}) = 0.9 \cdot 0.42 = 0.38$  となる。

既に述べた E. Schröder の温度測定<sup>20)</sup>を基礎として、C. Schwarz 及 G. Leiber<sup>21)</sup>は、更に鹽基性平爐に關する大掛りの研究結果から、計算して、温度函数の式を次の如く表はした。

$$\log (K_{Mn}) = \log \left\{ \frac{(\Sigma FeO)(Mn)}{(\Sigma MnO)} \right\} = -5920/T - 0.332 \times 10^{-3} T + 1700 \cdot B'^2 - 1778 \cdot B'^2 + 3.0263 \dots \dots \dots (1)$$

Leiber はこの式は亦攝氏温度を用ひ、次の如き内挿に便なる形に改め得る事を示した。

$$(K_{Mn}) = 100 / \{ 7606 - 2406 B' (1 - 1565 B') - 7850 \cdot t (1 - 2787 \cdot 10^{-4} t) \} = (\Sigma FeO)(Mn) / (\Sigma MnO) \dots \dots (2)$$

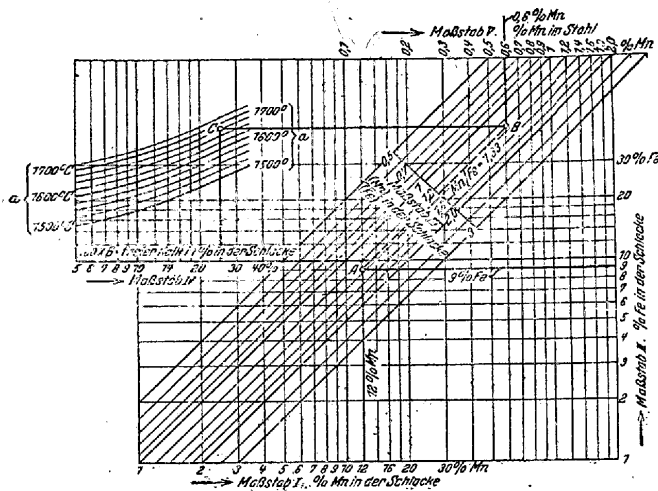
兩式とも一 Herty の場合の如く、一鹽基度  $B'$  を通じて、石灰、珪酸及磷酸の濃度が考慮に入れられてある<sup>22)</sup>。上記の人々は鹽基度を次の如く定義してゐる。

$$B' = 0.01 \{ (\Sigma CaO) - 0.93 (\Sigma SiO_2) - 1.18 (\Sigma P_2O_5) \}$$

(2) 式を用ひた場合でも、尙長い計算を行はねばならぬといふ不便があるが、C. Schwarz<sup>23)</sup>はその後の研究に依りこれを第58圖に示すが如き見事な計算圖表を使用する事に依り、上手に解決した。この圖表には平衡に關して今述べた所が全部簡単に解る様に描いてある<sup>24)</sup>。

計算圖表の使用法は、次の例に依つて説明しよう。熔鋼と鋼滓は  $1675^\circ C$  に於て平衡にあり、鋼滓の組成は次の如くであるとする。  $(\Sigma FeO) (\Sigma Mn) \sim (\Sigma MnO) (\Sigma CaO) (\Sigma SiO_2) (\Sigma P_2O_5)$  9.0 12.0 ~ 15.5 42.0 16.2 1.7 これから熔鋼のマンガン含有量を求められる。

先づ  $B'$  を上式に依つて求める。即ち



第58圖 鹽基性平爐に於けるマンガン平衡の計算用图表 (Schwarz)

$$B' = 0.01(42.0 - 0.93 \cdot 16.2 - 1.18 \cdot 1.7) = 0.25 \text{ 従つて}$$

$$100 \cdot B' = 25$$

次に軸 I 上に  $(\Sigma \text{Mn}) = 12.0\%$  を取り、垂線を立て、軸 II 上に  $(\Sigma \text{Fe}) = 9\%$  を取つて、水平線を引く、(圖中太線で示す)。兩線は軸 III 中の點 A で交はり、これは比  $(\Sigma \text{MnO})/(\Sigma \text{Fe}) = 1.33$  に當る。軸 IV には  $100B'$  を取り、垂線を立てれば、温度曲線 a の  $1675^\circ\text{C}$  の所を點 C で切る。C 點から水平線を引き、上に求めた比  $(\Sigma \text{Mn})/(\Sigma \text{Fe}) = 1.33$  に相當する軸 III 中の線と交はらしめる (點 B)、最後に點 B に於て更に垂線を立てれば、軸 V に於て熔鋼中のマンガン量が讀まれる。即ち  $[\text{Mn}] = 0.6\%$  となる。

勿論この問題の逆例へば  $B'$ ,  $[\text{Mn}]$ ,  $(\Sigma \text{Mn})$  及温度が既知なる時、平行にある鋼滓の全鐵含有量を求める問題を解く事も出来る。

最後に軸 I 上に  $(\Sigma \text{Mn})$  を取る代りに、 $(\Sigma \text{MnO})$  を取る事は、同時に軸 II に  $(\Sigma \text{Fe})$  の代りに、 $(\Sigma \text{FeO})$  を讀んで置けば、差支へない事を注意して置きたい。

その他トーマス法の研究を基礎とした O. Scheiblich の論文も、亦平衡指示値が熔鋼の含有量に依つて著しい變化を示すと云ふ結果を出してゐるので、示唆に富むものと思はれる、燐の影響は、例へば  $[\text{P}] = 0.15\%$  に對する

$$(K_{\text{Mn}}) = (\Sigma \text{FeO})(\text{Mn})/(\Sigma \text{MnO})$$

の値は、 $[\text{P}] = 0.03$  に對する値の 2 倍にも達する程著しい。Scheiblich に依れば、この影響は甚だ大きく、トーマス法を行ひ得る範囲内で、鹽基度を最大限に變化させた場合の影響を完全に凌駕する程である。

更に鹽基度の他に、鐵含有量を増しても、 $(K_{\text{Mn}})$  が大と

なり、一方鋼滓 t 當りのマンガン装入量を増せば、 $(K_{\text{Mn}})$  は低下する事が認められてゐるのは、重要な事である。

最後に W. Krings 及 H. Schackmann<sup>26)</sup> が種々の鋼滓成分の影響を個々により詳細に究めようと云ふ考から、マンガン反應の問題の實驗室的研究を行つた。

彼等は恒数を次條の如く選んだ

$$(K_{\text{Mn}})'' = (\Sigma \text{FeO})(\text{Mn})/(\Sigma \text{MnO})(\text{Fe}) = (K_{\text{Mn}})/100$$

これは熔鋼中の鐵の濃度を考慮に入れてゐるので、先に選んだ量に比較すると、實際上百分の一に小さくなつてゐるが、しかしその他の點に於ては、平衡指示値としての特徴を残してゐる事が、他の鋼滓成分が、酸化鐵や酸化マンガンを結合する様な場合に良く表はれる。珪酸の影響は  $(K_{\text{Mn}})$  を非常に減少させるが、<sup>27)</sup>その他に彼等は石灰の作用と  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加させる場合に就て研究を行つた。

それに依れば  $(K_{\text{Mn}})$  は、石灰含有量が増す程大となり、正珪酸鹽  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  を加へた場合も、僅かながら  $(K_{\text{Mn}})$  は大きくなるが、メタ珪酸鹽は何等變化をもたらさない。アルミナは他の鋼滓成分が無い場合には、何等影響はないが石灰の影響を打消す作用がある。この事から Krings 及 Schackmann は、アルミン酸石灰が存在するといふ結論を下してゐる。又マグネシア坩堝中で行つた熔解實驗では、珪酸がそれ程強い影響を及ぼさぬと云ふ觀察から、珪酸マグネシウムが生成してゐるらしいと云ふ想像を下してゐる。

上述の論文の他に、銑鐵に關する W. Dinkler<sup>28)</sup> の研究を追加すれば、全濃度を用ひて作つた平衡指示値

$$(K_{\text{Mn}}) = (\Sigma \text{FeO})(\text{Mn})/(\Sigma \text{MnO})$$

又はこれに類似の値を求めんとするマンガン平衡の研究に就ては、その重要なものは概ね述べた積である。これらの値は眞の平衡恒数と單に形式的に似て居るに過ぎぬといふ事情があつても、鋼滓中に存在する他の物質に依つて、それが變化する様式さへ十分に記述する事が出来れば、その實用性を損ふ事は無い。それには鋼滓の組織が變化した場合の指示値の變化を酸化鐵及酸化マンガンの遊離濃度  $(\Sigma \text{Fe})$  の全濃度或は  $(\Sigma \text{MnO})$  に對する割合が同時に變化すると言ふ假定を以て、その根據となすのが近道である。しかし本當の平衡恒数  $(K_{\text{Mn}})$  を平衡指示値  $(K_{\text{Mn}})$  に移すのは他の鋼滓成分の濃度があたへられてゐて全濃度と遊離濃度が互に比例する、即ち  $(\Sigma \text{FeO}) = a \cdot (\text{FeO})$  及  $(\Sigma \text{MnO}) = b \cdot (\text{MnO})$  なる場合のみに簡單に出来る事は明かである。

この場合に眞の平衡恒數と、平衡指示値は此の關係に依つて結ばれてゐる。

$$K_{Mn} = (\text{FeO}) [\text{Mn}] / (\text{MnO}),$$

$$(K_{Mn}) = (\sum \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\sum \text{MnO})$$

$$= a \cdot (\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}] / b \cdot (\text{MnO})$$

従つて

$$(K_{Mn}) = K_{Mn} \cdot a / b$$

故に種々の鋼滓成分が  $(K_{Mn})$  に及ぼす影響は、比例恒數  $a$  及  $b$  に及ぼす影響を以て容易に説明される。

たゞこの問題が決定的に困難なのは、 $(\sum \text{FeO}) \sim (\sum \text{Fe}) = a \cdot (\text{FeO})$  及  $(\sum \text{MnO}) = b \cdot (\text{MnO})$  なる比例條件が、他に存在する鋼滓成分の濃度が、變化せぬ場合でさへも滿されぬ、と云ふ點にある。

上述の研究者の結果が種々様々になつてゐるのも、主にこの事情に依るものであり、平衡指示値  $(K_{Mn})$  は  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (及其他のもの) の如き鋼滓成分の濃度に依るのみならず、鐵及び酸化マンガンの全濃度  $(\sum \text{Fe})$  及  $(\sum \text{MnO})$  に依つてさへも變化するに依る。

鹽基性鋼滓に於ては、 $(\text{FeO})$  と  $(\sum \text{Fe})$  の比例關係が實際に存在せぬ事は、第 10 圖 (原著 39 頁) より認められる。 $(\sum \text{Fe})$  と  $(\text{FeO})$  の關係は直線ではなく、曲線であらわれる。 $(\sum \text{MnO})$  と  $(\text{MnO})$  の關係に於ても同様の事が言へ、31 頁に既に示せる如く、この場合にも直線關係は成立しない。

両方の場合共全濃度はそれぞれの遊離酸化物の濃度より早く大になり、冪級數の形に表はすとすれば、例へば次のやうな形の函數が得られるであらう。

$$(\sum \text{Fe}) \sim (\sum \text{FeO}) = \alpha (\text{FeO}) + \beta (\text{FeO})^2 + \dots$$

$$(\sum \text{MnO}) = \alpha' (\text{MnO}) + \beta' (\text{MnO})^2 + \dots$$

かやうな關係の結果として、他の條件が同一ならば、次の様に言へる。

#### 平衡指示値

$$(K_{Mn}) = (\sum \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\sum \text{MnO})$$

は鋼滓の全鐵含有量  $(\sum \text{Fe})$  又は  $(\sum \text{FeO})$  が増す程大となり酸化マンガンの全含有量  $(\sum \text{MnO})$  が増す程減少する。

例へば前述の諸論文の基礎となる鋼滓の分析を詳細に研究すれば、特にマンガンの多い鋼滓を用ひた研究者は  $(K_{Mn})$  に對して低い値をあてはめてゐる事が分る。しかし奇妙な事には、 $(K_{Mn})$  が  $(\sum \text{FeO})$  や  $(\sum \text{MnO})$  に依つて變化するにしても、各著者の内 Scheiblich (彼も同じ結論に達して

ゐるが (前頁参照) 誰もその證明を行つてゐない。

#### 遊離酸化物を基礎とせるマンガンの平衡の研究

ここで取扱ふ關係に對し、先づ一般的の考察<sup>29)</sup>を行つた後著者は鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度に基いてマンガンの平衡<sup>30)</sup>を論じんと試み、その結果  $(K_{Mn})$  と  $(\sum \text{Fe})$  の間に豫想される關係が明かになつて來た<sup>31)</sup>。しかしその結果では尙十分満足出來ないので、H. Schenck W. Riess<sup>32)</sup> は前述<sup>33)</sup>の遊離濃度と全濃度の關係を用ひて、再びマンガンの平衡を取扱ひ、それを圖表的に表した。

この研究の根本觀念は次の如く表はされる。一定濃度の  $(\sum \text{Fe})$ ,  $(\sum \text{MnO})$ ,  $(\sum \text{SiO}_2)$ ,  $(\sum \text{CaO})$  及  $(\sum \text{P}_2\text{O}_5)$  を含む一定温度の鋼滓中には、一定濃度の遊離酸化鐵  $(\text{FeO})$  及酸化マンガ  $(\text{MnO})$  が存在する。マンガンの反應の結果は、熔鋼中のマンガンの遊離の酸化鐵及酸化マンガと平衡になるのであり、この平衡は次の如き眞の平衡恒數に依つて支配される。

$$K_{Mn} = (\text{FeO}) [\text{Mn}] / (\text{MnO}) \text{ 及}$$

$$\log K_{Mn} = -6232/T + 3.026 \dots \dots \dots \text{(VI)}$$

この値は鋼滓中の他の成分には無關係であり、Körber 及 Oelsen に依り實驗室的に純粹の系で測定された結果とよく一致する。

従つて實驗室への關聯は明かにされてゐるのであるが、我々は實際操業、即ち工業的の鋼滓の下に於るマンガンの平衡の問題への關聯を見出し、一方これらの鋼滓中の鐵全含有量と、遊離酸化鐵の關係、或は酸化マンガンの全含有量と遊離濃度の關係が、如何になつてゐるかを確定せんとしてゐるのである。

温度のみに關係する眞の平衡恒數としては、純  $\text{FeO}-\text{MnO}$  鋼滓に就て Körber-Oelsen<sup>34)</sup> [式(VI)] に依る値を選ぶ事にする。種々の温度に對するその數値は、第 15 表 (原著 264 頁) に報告されてゐる。

更に注意せねばならぬのは  $K_{Mn}$  が鋼滓の組成に無關係であるといふ假定は、これらの量をモル分率又は 1L 中のモル數でなく、ここに採用してゐる如く重量百分率に依つて表はしてゐる限は、理論的に正確に満足せられてゐない事である。しかしこの爲の誤差は極めて小さく<sup>35)</sup>、更にその上この誤差は全體の關係を推論する際、鋼滓化合物の解離恒數の中に含まれてしまふから、實際の操業法を考察する場合にはあらはれて來ない。

上述の解離恒數は Körber-Oelsen の恒數  $K_{Mn}$  を用ひて測

定せるものであるから、鋼滓熔鋼間の平衡の計算に相關聯させてのみ使用さるべきである。

更に [Mn] も、最初は同じく熔鋼中の遊離のマンガンの濃度のみを表せるものである事を、注意せねばならぬ。しかし我々がこれと分析的に定量されたマンガンの濃度を同一視せるは、鐵の中に幾らか溶解せるマンガンの酸化物、炭化物、硫化物、及燐化物の濃度が原子狀に溶解せるマンガンの濃度に比し小なりと假定してゐるからである。しかしこの假定は多分燐化物に就ては満足されぬものと思はれる。Maurer-Bischof 及 Scheiblich が見出したマンガン平衡の燐含有量に依る變化は、Schenck 及 Riess に依つて見出されて居り、以下の如く説明されてゐる。

考へ方を良く説明出来るので、實際の計算の例を以てする事にする。

原著 34 頁に述べた方法に依つて

$$\begin{array}{cccccc} (\sum \text{Fe}) & (\sum \text{SiO}_2) & (\sum \text{MnO}) & (\sum \text{CaO}) & (\sum \text{P}_2\text{O}_5) & \\ 10.73 & 21.36 & 9.60 & 41.33 & 1.5 & \end{array}$$

$$(\sum \text{CaO}) = (\sum \text{CaO}) - 1.57(\sum \text{P}_2\text{O}_5)$$

$$39.98$$

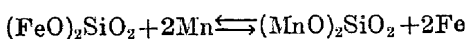
なる組成の鋼滓は、1627°C に於て遊離酸化鐵及び酸化マンガンをそれぞれ 6.0 % 及 3.0 % 含む事が見出されてゐる。

$$(\text{FeO}) = 6.0 \quad (\text{MnO}) = 3.0$$

同温度に於て  $K_{\text{Mn}} = 0.556$ 、従つた熔鋼中のマンガンの平衡濃度は、次の如く計算される。

$$[\text{Mn}] = (\text{MnO}) / (\text{FeO}) \cdot K_{\text{Mn}} = (3.0/6.0) \cdot 0.556 = 0.28\%$$

我々は亦根本的に別に反應式を選ぶ事も出来る例へば



従つてこの場合には、質量作用の法則は次の形に書かれ

$$[\text{Mn}]^2 / ((\text{FeO})_2\text{SiO}_2) / ((\text{MnO})_2\text{SiO}_2) = K$$

恒數  $K$  の計算には、唯正珪酸鹽として存在する酸化鐵及酸化マンガンを用ふれば良い。ここに選んだ様な形の反應式を用ふる以上、他の酸化物との化合物（例へば珪酸鹽）を作らぬといふ意味では、遊離で存在してゐるが一同じ種類の分子と會合して一はゆる重合化合物（例へば  $(\text{FeO})_n(\text{SiO}_2)_v$ ）を作る様な酸化物の濃度も導入してはならない。かやうな種類の化合物が有りとなれば、亦別な考へ方も出来るわけで、例へば  $2\text{Mn} + (\text{FeO})_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO} + 2\text{Fe}$  なる形の變化に對しては、質量作用の法則も次の

如き形を取る事になる。

$$[\text{Mn}]^2(\text{FeO})_2 / (\text{MnO})^2 = K$$

併しこれ迄の研究の結果では、鐵やマンガンの酸化物は事實上重合してゐない事が示されてゐる、珪酸の重合分子の生成は、鐵を含まぬ系に於て、 $2\text{Mn} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{MnO}$  なる反應の平衡の異常性を説明する爲に、W. Krings 及 H. Schackmann に依つて引用された事があるが、製鋼反應の爲には別に役立つてない様に見える。

如何なる反應式に依て珪素マンガンの反應を説明しようとも、原則的には同様である。順序正しい考へ方をして行けば、熔鋼や鋼滓の分析的に求められる全組成間の平衡關係や、温度に就ては常にここに掲げたと同結果に到達する<sup>36)</sup>。種々に考へられる反應徑路の中から、どれを選択するかは、唯如何なる考へ方をすれば、最も簡単に所要の關係に達し得るか、と云ふ事に依つて決まる。

併し既に遊離酸化鐵の濃度を、脱炭反應經過を支配する量として認め、鋼滓の鐵全含有量と關係づけたのであるから、考へ方を統一する爲にも他の酸化及還元反應の經過を遊離酸化鐵と關聯させて考へるのが便利である。

(燐を含まぬ)熔鋼の Mn 含有量 [Mn] と鋼滓中の遊離酸化鐵 (FeO) 及酸化マンガン (MnO) 間の平衡關係が、單に温度のみに依つて變る事が明かにされた以上、[Mn] と全濃度 ( $\sum \text{FeO}$ ) 及 ( $\sum \text{MnO}$ ) の關係は ( $\sum \text{FeO}$ ) [乃至 ( $\sum \text{Fe}$ )] と (FeO)、又は ( $\sum \text{MnO}$ ) と (MnO) 間の關係を支配してゐると同じ法則に依つて支配されてゐる事は明かである (原著 30 頁及 38 頁以下に述べた所を参照すれば次の事がわかる。

平衡状態に於ては、(燐を含まぬ)熔鋼のマンガン含有量は次の諸量に依つて變化する。

温度

鋼滓の鐵全含有量 ( $\sum \text{Fe}$ )

" マンガン全含有量 ( $\sum \text{MnO}$ )

" 珪酸含有量 ( $\sum \text{SiO}_2$ )

" 石灰含有量 ( $\sum \text{CaO}$ )

" 燐酸含有量 ( $\sum \text{P}_2\text{O}_5$ )

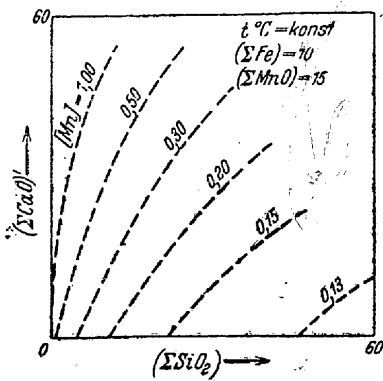
この六つの因子は  $(\sum \text{CaO})' = (\sum \text{CaO}) - 1.57(\sum \text{P}_2\text{O}_5)$  なる關係を用ひる事に依り、一つ減らす事が出来、<sup>37)</sup>従つて [Mn] に影響を及ぼす量としては

$$(\sum \text{Fe}), (\sum \text{MnO}), (\sum \text{SiO}_2), (\sum \text{CaO})$$

となり、この中に燐酸が既に考慮されてゐる事になる。

この關係は第 II-IV 表<sup>38)</sup>に於て鐵全含有量 ( $\sum \text{Fe}$ ) 及





第 59 圖 第 II-IV 表に於ける鋼浴中マンガンの等濃度曲線 (模型的表示)

酸化マンガ全含有量 ( $\Sigma\text{MnO}$ ) が、それぞれ 5, 10, 15 及 20% の時の結果が表はされてゐる。この圖にはマンガ等濃度の線があたへられてゐるが、第 59 圖はこれを模型的に示したものである。

圖表中に含まれて

ゐる個々の圖を、系統的に比較して行く事に依り、熔鋼のマンガ含有量が鋼滓の組成に依つてどんな風に影響を受けるかが分る。温度及鋼滓中の酸化マンガ全含有量 ( $\Sigma\text{MnO}$ ) と、石灰含有量 ( $\Sigma\text{CaO}$ ) が高い程、又鋼滓中の鐵全含有量 ( $\Sigma\text{Fe}$ )、珪酸全含有量 ( $\Sigma\text{SiO}_2$ ) が少ない程、鋼浴はマンガンを多量に吸収する。

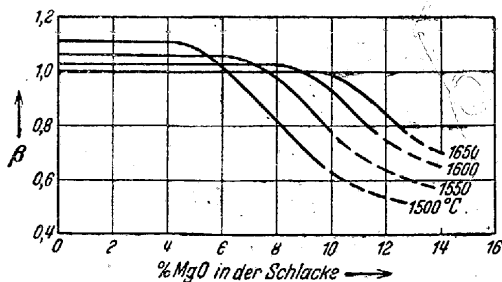
第 II-IV 表の使用にあつて重要な事は、これらは熔鋼中の磷が少なく、(約 0.02%) 鋼滓中のマグネシウムの濃度があまり高くない (約 6% MgO) 實際の溶解を利用して求めたものなる事である。従つてこの兩物質がマンガ平衡に對して、或る程度迄著しい影響を及ぼす事は明かでこれに對しては、適當な補正が考慮されねばならぬ。

熔鋼の磷含有量の増加は、マンガンの還元を促進し、鋼滓のマグネシウム含有量の増加は、その反對の作用がある。

第 II-IV 表から得られるマンガ含有量を、 $[\text{Mn}]_r$  と記す事にすれば、0.02% 以上の磷を含む熔鋼に對する補正は、次式の如くなる。

$$[\text{Mn}] = [\text{Mn}]_r (1 + 4.9[\text{P}])$$

この式が温度の變化につれて變化するか、否かは、決定されてゐない。



第 60 圖 鋼滓中の MgO 含有量が變化せる場合、第 II-IV 表より得られる、マンガ含有量  $[\text{Mn}]_r$  に對する補正  $[\text{Mn}] = \beta[\text{Mn}]_r$

鋼滓中にマグネシアが存在する場合には、第 60 圖に表はれてゐる補正項  $\beta$  を用ひ、これを第 II-IV 表より求められるマンガ含有量に乗じて計算する。

熔鋼中に溶解せる磷によつてマンガ平衡が影響を受ける事は、既に Maurer 及 Bischof 並に Scheiblich に依て確定されて居り、Maurer 及 Bischof の述べたる如く、磷化マンガの生成に依て説明されてゐる。しかし若しさうだとすれば、この化合物は著しく化合傾向が高いと云ふ結論を下さねばならぬ。磷化物は 3 原子の Mn が 1 原子の P に結合せるものとすれば、磷は重量にして 5.3 倍のマンガと結合せる事になる。上記の係數 4.9 はこの比に近い。

他方この場合には、磷の平衡も熔鋼のマンガ含有量が變化せるに應じて變化しない筈は無いのであるから、熔鋼の脱磷は (他の條件が同一ならば) マンガ濃度が高い程、困難となる筈である。しかし磷の平衡を確かめるために、實際操業の溶解を利用したものからは、かやうな關係は今迄の所得られてゐない。

MgO の影響の原因も同様に明かにされてゐない。第 60 圖の曲線の形から想像される所では、マグネシアは或る濃度 (温度に依つて變る) 以上になると、鋼滓から MnO を含む第二の相を作つて析出するものと思はれる。アメリカに於ても MgO 含有量が高い場合には、實際に不均一相をなす鋼滓が出来ると言はれてゐる。

最初に  $[\text{P}]$  と  $(\text{MgO})$  の影響を除けば、第 II-IV 表から窺ひ知られる所は前章に於て述べた諸研究と完全に一致する。即ち

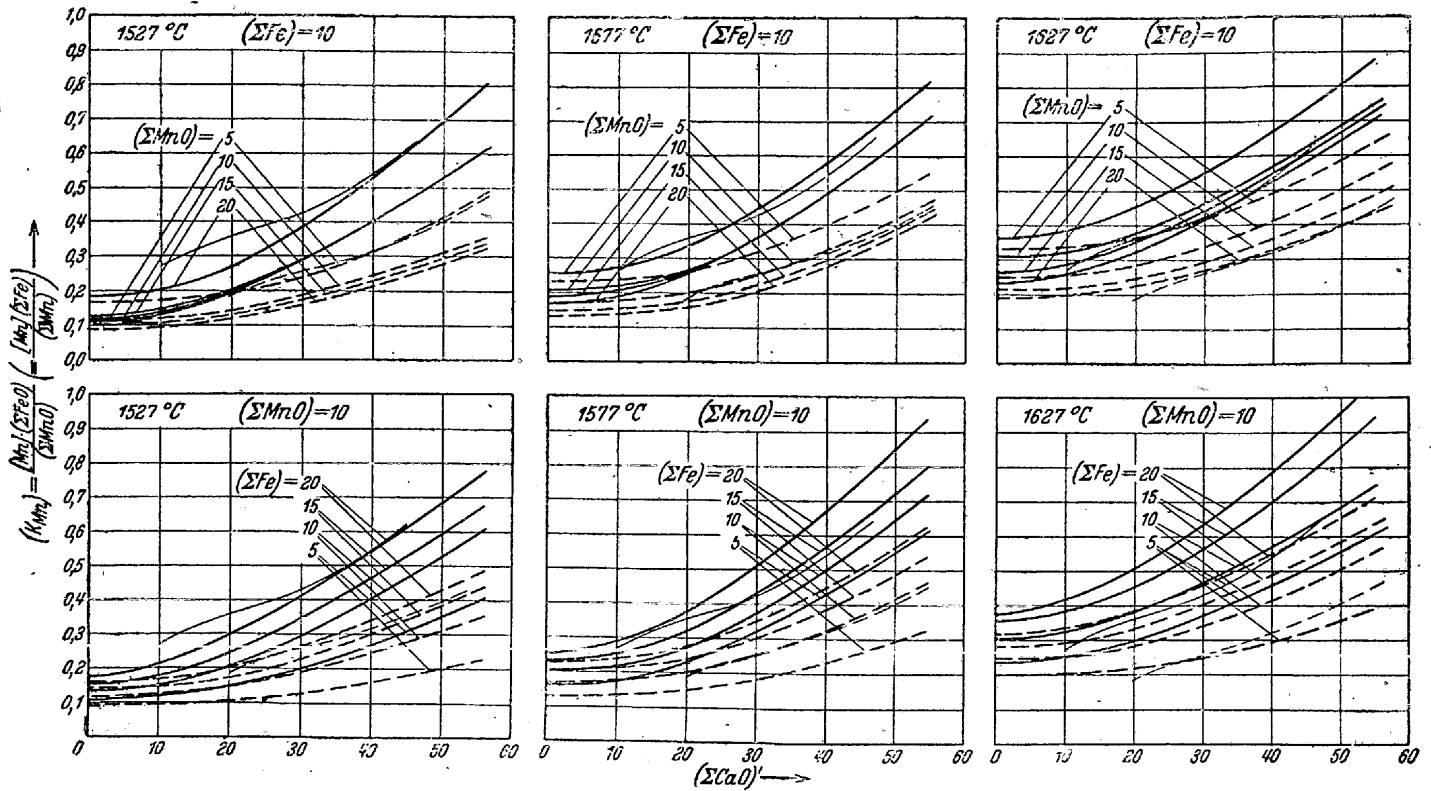
$$(K_{\text{Mn}}) = \frac{(\Sigma\text{FeO})[\text{Mn}]}{(\Sigma\text{MnO})}$$

又は變形して  $[\text{Mn}] = \left\{ \frac{(\Sigma\text{MnO})}{(\Sigma\text{FeO})} \right\} \cdot (K_{\text{Mn}})$

なる形に表はされた平衡指示値は、温度及石灰含有量 (乃至は "鹽基度") が大なると共に増大し、鋼滓の珪酸及磷酸含有量の増す程減少する。

さて第 II-IV 表を用ふれば、平衡指示値を算出する事も出来るから、これを他の人々に依りて求められた値と比較するに、(第 61 及 62 圖)、 $(K_{\text{Mn}})$  は  $(\Sigma\text{CaO}) \cdot (\Sigma\text{SiO}_2)$  及温度のみならず、 $(\Sigma\text{Fe})$  乃至  $(\Sigma\text{FeO})$  及  $(\Sigma\text{MnO})$  に依つて定められるものなる事が證明せられる。その數値は一前に述べたる根據に依つて一鐵含有量の増加する程、及び鋼滓中の酸化マンガ全含有量が減少する程大となる。

第 61 圖の上の 3 圖は  $(\Sigma\text{Fe}) = 10$  を一定として  $(\Sigma\text{MnO})$  を變へたもの、下の 3 圖は  $(\Sigma\text{MnO}) = 10$  を



第 61 圖 第 II-IV 表から計算される平衡指示値( $K_{Mn}$ )と Maurer 及 Bischof が導いた値の比較

——— ( $\Sigma SiO_2$ )=10) Schenck 及 Riess の  
 - - - - - ( $\Sigma SiO_2$ )=20) 第 II=IV 表に依る  
 ——— ( $\Sigma SiO_2$ )=10) Maurer 及 Bischof に依る 1600°C の圖  
 - - - - - ( $\Sigma SiO_2$ )=20) 値(第 55 参照)( $\Sigma Fe$ )及( $\Sigma MnO$ )に依らぬ

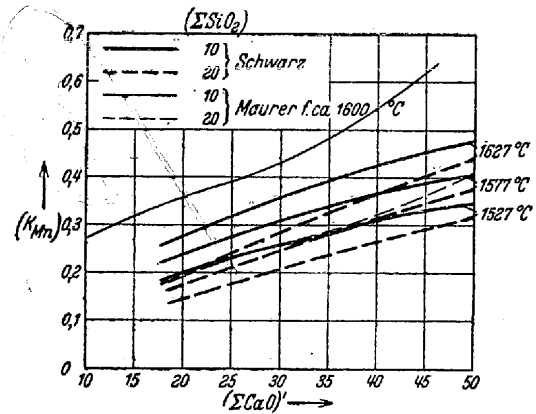
一定値として ( $\Sigma Fe$ ) を變化させたものである。溫度が低く、珪酸が少く ( $\Sigma SiO$ )=10 の場合には、酸化マンガンの影響は ( $\Sigma MnO$ ) が 10 % 以下の時に始めて明瞭にあらはれる。

鐵全含有量 ( $\Sigma Fe$ ) が少くなる程、( $K_{Mn}$ ) は如何なる場合にも明かに低くなる。( $\Sigma Fe$ ) と ( $\Sigma Mn$ ) の ( $K_{Mn}$ ) に及ぼす影響は、溫度が高く珪酸含有量大なる程著しくあらはれる。

第 61 圖に同時に示された ( $\Sigma SiO_2$ )=10 及 20 % に対する Maurer 及 Bischof に依る曲線は、第 54 圖(原著 100 頁)の基本圖から得たものである。

Schwarz 及び共同研究者のあたへた恒数は、先づ ( $\Sigma SiO_2$ )=10 % に就て見ると、Maurer 及 Bischof に依る値や(第 62 圖)第 II-IV 表から計算される値よりも低い。これは(原著) 14 頁に述べた溫度測定の差異に依るものであらう。Schwarz に依れば、珪酸の増加に依る ( $K_{Mn}$ ) の減少は、あまり著しくあらはれてゐない。[( $\Sigma SiO_2$ )=20 % に対する曲線参照] この事實に対する説明は與へられてゐない。

更に第 61 圖から ( $K_{Mn}$ ) は、正珪酸石灰 ( $CaO_2$ ) $SiO$  を添加すると大になるが、メタ珪酸鹽  $CaOSiO_2$  は、實際



第 62 圖 Maurer Bischof に依る ( $K_{Mn}$ ) 値 (約 1600°C) と Schwarz 及協同研究者に依る値の比較

上殆ど影響を有しない、と云ふ Krings 及 Schackmann の結論<sup>39)</sup>を證明する事が出来る<sup>40)</sup>。

然るに平衡指示値を根據とせるマンガン反應の説明が、多くの實際の溶解に就て計算と觀測に十分な一致を示してゐる、といふ事は次の様な事情、即ち鐵及酸化マンガ全含有量 ( $\Sigma Fe$ )、( $\Sigma MnO$ ) の變化は、普通あまり大きくないと言ふ事に歸因するものと考へられる。( $\Sigma Fe$ )や( $\Sigma MnO$ ) の變化は多くの場合、極めて狭い範圍内であり、これらの變化を考慮しない爲に生ずる誤差は、他の原因に、(例へば

試料採取とか、温度測定及分析の誤差範圍平衡が成立せぬ爲とか) 歸しても差支へない程度である。

その他に  $(\sum \text{Fe})$  と  $(\sum \text{MnO})$  は、 $(\sum \text{Mn})$  に對して反對方向の作用を有する。従つて實際操業の場合に認められる様にこれら二つの濃度が同時に増大したり、減少したりする場合には  $(K_{\text{Mn}})$  の變化は相殺されるわけである。しかし實際操業の場合には、基準の場合と異なつて、鐵全含有量  $(\sum \text{Fe})$  が少く、酸化マンガン含有量  $(\sum \text{MnO})$  が高いとか、或はその逆の如き鋼滓に出合ふ事もあるから、これらの濃度に對して考慮を拂ふ事も必要である。

平衡指示値を數學的の式であらはず事は、上述の考へ方を考慮に入れると、式を展開せずに最も簡単に表はしても

$$(K_{\text{Mn}}) = f [T, (\sum \text{CaO}), (\sum \text{SiO}_2), (\sum \text{P}_2\text{O}_5), (\sum \text{MnO}), (\sum \text{Fe})]$$

なる形になるから、極めて取扱の困難な式が導かれるであらう。従つて我々は、かやうな式を展開する事は止め、第II-IV 表の關係を適用し、それから内挿或は外挿、に依つて平衡状態に関する限りの所要の數値を得るに留めたのである。(續)

## 文 献

- 1) Carnegie Scholarship. Mem. Bd. 13 (1924) S. 267-294.
- 2) The Physical Chemistry of Steel-Making Processes. S. 202-223.
- 3) Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 1 (1927/28) S. 119-126.
- 4)  $(\sum \text{FeO})$  なる量は鋼滓の鐵全含有量  $(\sum \text{Fe})$  から算出されるが、Colclough 及び Herty はそれに付いて例外を設けてゐる (原著 25 頁以下参照)
- 5) 原著 26 頁及 35 頁参照
- 6) 原著 110 頁参照
- 7) F. Sauerwald 及 W. Hummitzsch が種々の研究を全部合めて批判的な概観を行つてゐる (Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5 (1931/32), S. 363)
- 8) Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. Bd 73 (1926) S. 1079. Stahl u. Eisen, Bd. 46. (1926) S. 1597-1601.
- 9) Min. Metallurg. Invest. Bull. Nr. 34.
- 10) Herty の式の運用に關しては後節の C. Schwarz 及協同研究者の項を参照
- 11) 脚註 3) 参照
- 12) Ber. Nr. 193 des Welt-Ingenieurkongr. Tokio, 1929.
- 13) Stahl u. Eisen Bd. 50. (1930) S. 1363.
- 14) 原著 20 頁の説明参照
- 15) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5, (1631/32), S. 75-80.
- 16) 原著 20 頁の説明参照
- 17) Tammann 及び Oelsen は點 a に於て急に折點を生ずるか否かは確定してゐない。
- 18) Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. I, S. 109-197 (1931).
- 19) 原著 9 頁第 2 圖参照
- 20) 原著 18 頁参照 Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 4, (1930/31) S. 299-316.
- 21) 原著 14 頁以下参照
- 22) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 7., (1933/34) S. 165-174.
- 23) 原著 20 頁の説明参照
- 24) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 7. (1933/34), S. 223-227.
- 25) C. Schwarz は B' を求める爲の計算表も同時に提出してゐるが紙面の節約の爲とこの計算は割合簡單なので省略した。
- 26) Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934), S. 337f u. S. 365 f.
- 27) Z. anorg. allg. Chemie, Bd. 202, (1931) S. 99f. do Bd. 206, (1932) S. 337-355.
- 28) 原著 139 頁第 77 圖 e 参照
- 29) Mitt. Kals.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 15. (1933), S. 187f.
- 30) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 1. (1927/28), S. 483-467.
- 31) Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 3 (1929/30), S. 505-550.
- 32) F. Sauerwald u. Hummitzsch: Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5 (1931/32) 363 頁参照
- 33) Neue Untersuchungen in den Stahlwerken der Firma Fried. Krupp. A. G., Essen.
- 34) 原著 25 頁以下参照
- 35) 原著 25 頁参照 Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschung, Düsseld. Bd. 14 (1932), S. 181-204.
- 36) 原著第 1 卷 38 頁参照
- 37) この事は平衡が成立すれば、その位置はその徑路に依らぬと言ふ理論的要求要からも得られる
- 38) 原著 33 頁参照
- 39) 第 II-IV 表は長い系統的の計算によつて出たも來ので W. Riess に依り詳細に報告されてゐる (Diss. Techn. Hochsch. Aachen, 1934) 遊離酸化マンガンの濃度の線は圖を簡略にする爲に省いた。しかしこの量は  $(\text{MnO}) = [\text{Mn}]/(\text{FeO})/K_{\text{Mn}}$  なる關係を用ひ表から直ちに計算される
- 40) 前項参照 Z. anorg. allg. Chemie, Bd. (1931), S. 99. " " " " " (1932) S. 69.
- 41) 第 61 圖に於て正珪酸鹽に就ては  $(\sum \text{CaO})/(\sum \text{SiO}_2) = 18.6/10 = 37.2/20$ , メタ珪酸鹽に對しては  $(\sum \text{CaO})/(\sum \text{SiO}_2) = 9.3/10 = 18.6/20$  を求めればよい。