

# 物理化學より見たる平爐操業諸過程 の關連性について (VIII)

佐々木伸二\*\*・大中都四郎\*

## ON THE CONSISTENCY OF THE ENTIRE PROCEDURE IN THE OPEN HEARTH PROCESS AS VIEWED FROM THE PHYSICO-CHEMICAL STANDPOINT. (VIII)

*Nobuzi Sasaki. & Toshiro Onaka*

Synopsis:—

Under acid slag-SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO system—the fundamental equilibrium reactions are thought as follows, that is:—

In slag		In steel bath	
equations	equilibrium constants	equations	equilibrium constants
(FeO) = (Fe) + (O)	$K_1 (= (Fe)(O)/(FeO))$	[FeO] = [Fe] + [O]	$k_1$
(MnO) = (Mn) + (O)	$K_2$	[MnO] = [Mn] + [O]	$k_2$
(SiO <sub>2</sub> ) = (Si) + 2(O)	$K_3$	[SiO <sub>2</sub> ] = [Si] + 2[O]	$k_3$
(CO) = (C) + (O)	$K_4$	[CO] = [C] + [O]	$k_4$
Furthermore distribution constants		distribution constants	
(FeO)e/(FeO)e = L <sub>1</sub>		[Fe]e/(Fe)e = l <sub>1</sub>	
(MnO)e/(MnO)e = L <sub>2</sub>		[Mn]e/(Mn)e = l <sub>2</sub>	
(SiO <sub>2</sub> )e/(SiO <sub>2</sub> )e = L <sub>3</sub>		[Si]e/(Si)e = l <sub>3</sub>	
(CO)e/(CO)e = L <sub>4</sub>		[C]e/(C)e = l <sub>4</sub>	
		[O]e/(O)e = l <sub>5</sub>	

As an example, Mn reaction is thought. From K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> equations above

$$(FeO)[Mn]/(MnO) = K_{Mn} \cdot (Mn)e/(Mn) \cdot (Fe)/(Fe)e$$

is derived. When slag is saturated with SiO<sub>2</sub> and (Mn)e/(Mn) · (Fe)/(Fe)e = 1

$$(\Sigma FeO)[Mn]/(\Sigma MnO) = K_{Mn}^s$$

is derived. It is interesting that this equations derived with only three conditions as above is quite same form with the equation of complete equilibrium which is derived with seven conditions

$$(K_1, K_2, k_1, k_2 \text{ any three of } L_1, L_2, l_1, l_2, l_5)$$

When k<sub>1</sub> and k<sub>2</sub> reactions are in equilibrium

$$(\Sigma FeO)e[Mn]/(\Sigma MnO) = K_{Mn}^s \cdot (MnO)/(MnO)e$$

is derived, and when distribution equilibrium of MnO is assumed,

$$[FeO][Mn]/(\Sigma MnO) = K_{Mn}^s L_{FeO}$$

is obtained. That is, Mn reaction should be discussed also from MnO distribution between slag and bath about Si reaction it is quite the same.

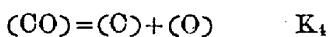
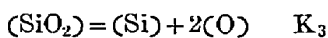
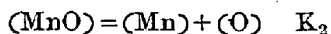
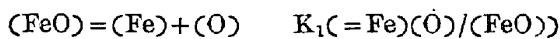
\*\* 京都大學理學部教授

\* 新扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

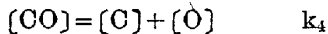
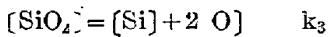
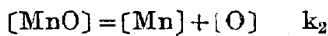
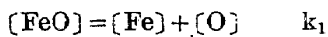
## § I 緒 言

滓滓は氣相と熔鋼と、熔鋼は熔滓と爐床と、それぞれその界面において相互作用をしており、變化の道中にある、しかし相の界面を通じての物質の移動の速さは相内部の反應よりも遙かにおそいと考えられるから、各相(氣相以外)の内部ではその中に含まれている元素 Fe, Si, Mn, C, O, の原子、一次乃至高次の化合物は反應平衡にあると假定して、その中から次の代表的平衡反應を取り出して相間の物質移動を論ずることとする<sup>1)</sup>

熔滓での平衡反應と平衡恒數:—



熔鋼では

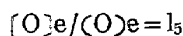
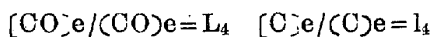
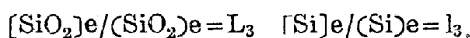
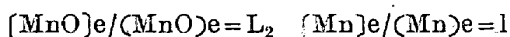
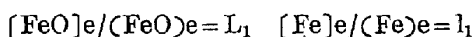


但し ( ) [ ] は Schenck に倣い、以下すべて重量百分率を示す<sup>2)</sup>。

氣相においては完全な平衡が成立しているとは思われないが、今これに觸れる必要はない。爐床については後で述べることにする。

## § II 熔滓と熔鋼間の分配平衡

兩相中の相應する物質の間には次の分配平衡を考えることが出来る。



但し e は兩相間の分配平衡の成立している濃度であることを示す。

以上の K, k, L, l の平衡式を使えば、普通(例えば Schenck の書等)に出てくる複雑な平衡式は皆誘導できる<sup>3)</sup>。

兩相間の完全な平衡とは各相内部のすべての反應平衡と共にすべての分配平衡が成立していることである。不完全な平衡では何れの分配も平衡していないこともあるが、或は又その内の幾個かの分配だけが平衡していないこともある。

兩相間の相互作用は不完全な平衡状態から全種類の物

質が分配平衡に向つての推移という問題に歸する、この推移の問題は各分配状態の平衡からの隔り(反應ポテンシャル)。諸物質の濃度と移動速度恒數(反應速度)、及び各相の相對量(反應容量)の3因子について考えなければならぬ。

以下諸物質の平衡への推移を論ずるについては熔滓熔鋼の組成等すべて實際操業の實情に即することとする。(第2報脚註14参照)こうすると諸物質の相對量の關係から種々論議上の簡單化を計ることができる。

## § III [Fe]/(Fe)

熔滓中に含まるべき極微量の Fe が熔鋼の Fe と平衡しているかどうか直接に知ることは不可能であるが、Fe 原子の移動は活潑であり、且つ熔鋼が殆ど純粹の Fe であるから相互作用の起る界面近くでは勿論全體としても熔滓は Fe について飽和に達しているだろう。[Fe] は先ず一定値である。

## § IV. [O]/(O), [FeO]/(FeO)

### 酸化ポテンシャル

酸素の原子又は原子イオンは Fe, Mn, Si, O に比して形態が遙かに大きいからその移動速度はこれ等に比して甚だ小さいものと考えてよい、FeO 分子は更になお遅い。

熔滓の酸化ポテンシャルの尺度として適當な(O)は直接分析測定困難である。<sup>4)</sup> 熔滓中の FeO の分析値( $\Sigma \text{FeO}$ ) (Schenck, 第Ⅴ卷, 22 頁の記號)は狭い範圍では(FeO)と比例するから従つて

$$(\Sigma \text{FeO}) \propto (\text{FeO}) = 1 / K_1 (\text{Fe})(\text{O})$$

によつて(O)に比例するから、((Fe) が [Fe] に平衡する限り、§ III) 分析値( $\Sigma \text{FeO}$ )を(O)の代りに酸化ポテンシャルの尺度としてよい。<sup>5)</sup>

熔鋼の酸化ポテンシャルは [FeO] に従つてその中の可測全酸素量 [ $\Sigma \text{O}$ ] に比例すると推論できる。熔滓と熔鋼の酸化ポテンシャルの優劣は通常の分配平衡式  $[\text{FeO}] / (\Sigma \text{FeO}) = L^{\text{FeO}}$  によればよい。<sup>6)</sup>

酸化ポテンシャルの意味は(FeO)が直接熔鋼に酸素を供給するところにあつて、このポテンシャルが熔滓の熔鋼に対する舉動を悉く支配するものではない、例えば [FeO]/(FeO) 平衡が成立して熔滓と熔鋼とか同一酸化ポテンシャルを持つに至つても Si や Mn は尙平衡状態にあるのではない。

## § V. [Mn]/(Mn), [MnO]/(MnO),

### Mn 系と Fe 系との關係

Mn は Fe 同様移動は活潑であると考えられるが、Fe は熔鋼の殆ど全體であるに對して Mn はその 1% 以下であるという差がある。MnO の移動は FeO 同様不活潑である。

熔滓における Mn 系と Fe 系とは共通の (O) によつて結ばれているから、 $K_1, K_2$  式からこれを消去し多少變化すると

$(\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}] / (\text{MnO}) = K_{Mn} \cdot (\text{Mn})_e / (\text{Mn}) \cdot (\text{Fe}) / (\text{Fe})_e$  を得る、 $K_{Mn}$  は Mn 系と Fe 系について熔滓と熔鋼とが完全平衡にある時の恒数であり、Schenck の第 II 卷 136 頁の  $K_{Mn}$  である、且つ  $(\text{Mn})_e$  は  $[\text{Mn}] / l_2$ 、 $(\text{Fe})_e$  は  $[\text{Fe}] / l_1$  で定義する。

$\text{SiO}_2$  の飽和している熔滓の場合、上式は

$(\Sigma \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\Sigma \text{MnO}) = K_{Mn}^S \cdot (\text{Mn})_e / (\text{Mn}) \cdot (\text{Fe}) / (\text{Fe})_e$  (MnI式) となる、(Schenck 第 II 卷, 139 頁)

今もし  $(\text{Mn})_e / (\text{Mn}) \times (\text{Fe}) / (\text{Fe})_e = 1$  になつたとすれば、即ち兩平衡成立の不完全さが同一な場合には、上式は

$(\Sigma \text{FeO}) [\text{Mn}] / (\Sigma \text{MnO}) = K_{Mn}^S$  (MnII式)

となる、一方この式は從來熔滓と熔鋼との完全平衡 (即ち  $K_1, K_2, k_1, k_2$  の 4 つの反應平衡  $L_1, L_2, l_1, l_2, l_3$  の内 3 つの獨立分配平衡、都合 7 つの平衡の同時成立を必要とする) の場合に得られた式であるにもかかわらず  $K_1, K_2$  の反應平衡と上述の條件との僅か 3 つの條件だけでも同一の式が得られたことは誠に興味深いことである。

完全平衡の場合並びに不完全平衡の場合でも等しく MnII 式の形が普通使われているが、この式と全く等價であり、しかも熔鋼の  $[\text{FeO}]$  を含んでいるところの

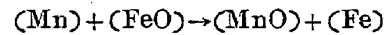
$[\text{FeO}]' [\text{Mn}] / (\Sigma \text{MnO}) = K_{Mn}^S \cdot L_{FeO}^S \dots \dots$  (A式)

と區別して使わねばならぬ必然性は全く無い。これに反して  $[\text{FeO}]$  を含まない MnII 式は上の 3 つの條件を假定する以上必然的に決まるものであり、A 式は又別の條件を假定した時に決まる形である。(後述)この點で MnII 式と普通の完全平衡式とは根本的に違ふことを特に注意しなければならない。

MnII 式は上述 3 條件の組合せ以外の組合せでも満足される場合がいくつもある。従つて實地の分析値が MnII 式を満足した場合にはそれから逆に完全平衡の可否は勿論どんな條件が充されているのかを推斷することは慎重を要する。與えられた  $(\Sigma \text{MnO}) / (\Sigma \text{FeO})$  に平衡すべき  $[\text{Mn}]$  の數値例は第 I 表の MnII 式欄参照

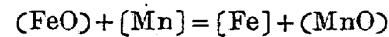
次に與えられた熔滓熔鋼の状態から出發して MnII 式が満足されるに至る過程を考えてみる。§ III に述べたように  $[\text{Fe}] / (\text{Fe})$  平衡が速かに成立している場合には

$(\text{Fe})_e / (\text{Fe}) = 1$ 、Mn が速かに分配平衡迄移動すれば  $(\text{Mn})_e / (\text{Mn}) = 1$ 、MnII 式が成立する。今熔鋼から熔滓へ Mn が移ると、それは



によつて殆ど全く (MnO) となる。(Mn) が極微小に限られている故に) こゝで出來た (Fe) は過剰であるから ((Fe) が極微小に限られている故に) 熔鋼へ移る。

$[\text{Mn}]$  の減少によつて熔鋼内の  $[\text{MnO}]$  は殆ど同一割合の減少をするが  $[\text{O}]$  の變化は殆どない ( $[\text{MnO}]$  が極微小に限られている故に) 結局、上の過程は



で示される。

$[\text{Mn}]$  の變化が小さければ熔滓中の  $(\Sigma \text{MnO})$ 、 $(\Sigma \text{FeO})$  は不變と見られるから、與えられた組成の熔滓に對し、速かなる  $[\text{Mn}] / (\text{Mn})$  平衡が現在成立している場合に  $[\text{Mn}]$  がとつておるべき値はその條件と任意の  $[\text{Mn}]$  とから出發して  $[\text{Mn}] / (\text{Mn})$  平衡が速かに成立した曉に  $[\text{Mn}]$  がとるべき値に等しい(第 I 表 MnII 式の欄参照)

熔鋼中に  $k_1, k_2$  兩反應平衡が成立していると假定すると、

$(\Sigma \text{FeO})_e [\text{Mn}] / (\Sigma \text{MnO}) = K_{Mn}^S \cdot (\text{MnO}) / (\text{Mn})_e$  (MnIII式)

を得る。 $(\Sigma \text{FeO})_e$ 、 $(\text{MnO})_e$  はそれぞれ  $[\text{FeO}]'$ 、 $(\Sigma \text{MnO})$  に平衡すべき假想値  $[\text{FeO}]' / L_{FeO}^S$ 、 $(\text{MnO}) / L_2$  である、今 MnO 分配平衡が速かに成立するものと更に假定すれば上式は

$[\text{FeO}]' [\text{Mn}] / (\Sigma \text{MnO}) = K_{Mn}^S \cdot S_{FeO}^S$  (MnIV式)

になる、即ち  $k_1, k_2, L_2$  の 3 平衡が成立している場合には完全平衡式の一つの形 A 式と全く一致することとなる、實際操業では  $(\Sigma \text{FeO}) > (\Sigma \text{FeO})_e$  であるから  $[\text{Mn}]$  は MnII 式の場合よりも遙かに大きい、(第 I 表 MnIV 式参照)

第 I 表

	(FeO) 分析値	[FeO] / $L_{FeO}^S$ 分析値	[Mn]		
			分析値	計 算 値	
				MnII式	MnIV式
熔 落	29.2	9.2	0.30	0.036	0.12
鑽石終	18.5	3.6	0.18	0.16	0.82
差物前	12.3	5.4	0.20	0.23	0.52

(第 2 報脚註 14) の分析値による)

上述のように完全平衡の成立していないときに  $[\text{Mn}]$  を左右するものは Mn と MnO との内どちらが速く分配平衡に達しうるかによつて定まり酸化ポテンシャルの

關するところでない、この事は第 I 表中、常に  $(\text{FeO}) > [\text{FeO}]'/L_{\text{FeO}}^S$  であり乍ら  $[\text{Mn}]$  は事實戻っていることも明かである。 $[\text{Mn}]/(\text{Mn})$  機構 (Mn II 式) からでも  $[\text{MnO}]/(\text{MnO})$  機構 (Mn IV 式) からでも「熔落」では  $[\text{Mn}]$  分析値は遙かに過大であるが、他の二期では  $[\text{Mn}]$  分析値は  $[\text{Mn}]/(\text{Mn})$  機構によるものに餘程近い、「鑛石終」で  $[\text{Mn}]$  分析値が大きいのは「鑛石期」で鑛石の強い作用があつたにもかかわらず  $[\text{Mn}]$  が熔滓の作用に充分平衡するまでも減少していなかつたとも見られるが、又「鑛石期」中に既に可能になつている  $[\text{MnO}]/(\text{MnO})$  機構による「戻り」の結果かとも見られる。「差物前」の  $[\text{Mn}]$  分析値が Mn II 式欄の値よりも小さいのは、「仕上期」の  $(\text{FeO})$  の急減による  $[\text{Mn}]$  平衡値の急増に實際が追従できなかつたと見るべきである。

MnO 平衡成立の過程は MnO の移動が不活潑であるから大した役割を演じないと思われる。今熔滓から MnO が熔鋼に移ると、 $([\text{MnO}])$  は極微小の値しかとれぬから) これは殆ど全部 Mn と O とに分れ  $[\text{Mn}]$  と  $[\text{O}]$  即ち  $[\text{FeO}]'$  を増加して Mn IV 式が満足される時 MnO の移動が止む。

數値例として「鑛石終」の状態から出發すると計算の結果  $[\text{Mn}]$  は 0.18 から 0.256 に、 $[\text{FeO}]'$  は 0.045 から 0.45 に増加することが出来る、故に  $[\text{C}]$  (又は  $[\text{Si}]$ ) の還元作用によつて  $[\text{FeO}]'$  の増加が充分喰ひ止められるならば  $[\text{Mn}]$  は Mn II 式相當以上の大きい値をとり得る。この大きな  $[\text{Mn}]$  は  $[\text{Mn}]/(\text{Mn})$  機構によつて再び熔滓に移るから Mn は、この意味で  $[\text{C}]$  と  $[\text{FeO}]$  の式の反應の觸媒をしている。 $[\text{C}]$  の還元作用は恐らく熔滓と熔鋼の界面で起るだろう。

### § VI. Si 系. Si 系と Fe 系との關係

Si も Mn, Fe 同様活潑な移動をするが  $\text{SiO}_2$  は更に不活潑であると考えられる。Si 系と Fe 系との關係は Mn 系の場合と全く同じように取扱うことが出来る。

$K_1, K_3$  平衡が速かに成立すると假定すると

$$(\Sigma \text{FeO})^2 [\text{Si}] = K_{\text{Si}}^S \cdot (\text{Si})e/(\text{Si}) \cdot (\text{Fe})^2/(\text{Fe})^2e \quad (\text{Si I 式})$$

更に  $(\text{Si})e/(\text{Si}) \cdot (\text{Fe})^2/(\text{Fe})^2e = 1$ , 即ち Si と Fe の兩分配平衡の不完全さが同一であるか、又は兩平衡が同時に速かに成立する時は、上式は次式に移る。

$$(\Sigma \text{FeO})^2 [\text{Si}] = K_{\text{Si}}^S \quad (\text{Si II 式})$$

$k_1, k_3$  平衡が速かに成立すると假定すると

$$(\Sigma \text{FeO})^2 e [\text{Si}] = K_{\text{Si}}^S \cdot [\text{SiO}_2]/(\text{SiO}_2) \quad (\text{Si III 式})$$

更に  $[\text{SiO}_2]/(\text{SiO}_2)$  平衡が速かに成立する時は上式は

次式に移る。

$$(\Sigma \text{FeO})^2 e [\text{Si}] = K_{\text{Si}}^S \quad (\text{Si IV 式})$$

Si II, Si IV 式の意義は Mn II, Mn IV 式の場合と同様である。

第 2 表

	(FeO) 分析値	[FeO]'/ L <sub>FeO</sub> <sup>S</sup> 分析値	[Si]		
			分析値	計 算 値	
				Si II 式	Si IV 式
熔 落	29.2	9.2	0.40	0.0027	0.028
鑛石終	18.5	3.6	0.12	0.062	1.64
差物前	12.3	5.4	0.17	0.141	0.731

上表中 差物前で  $[\text{Si}]$  分析値が Si II 式の値よりも大きいことは  $[\text{SiO}_2]/(\text{SiO}_2)$  機構 (Mn の場合と同様) による戻りに加うるに廣い爐床からの Si の戻りを考えねば説明できない。

### § VII 爐床と熔鋼との相互作用

これまで述べたような考えを爐床と熔鋼との相互作用の問題にも擴げて考察してみると、爐床の  $\text{SiO}_2$  は通常の熔鋼に作用しても  $[\text{FeO}]'$  が過少なために  $\text{SiO}_2$ -FeO 液相を作ることはできない。従つて「脱酸」作用もない。一方爐床の  $\text{SiO}_2$  は熔鋼中に Si と O とを供給して、 $[\text{Si}]$ ,  $[\text{FeO}]'$  を高める。しかし通常の熔鋼ではこのように  $[\text{FeO}]'$  が増加してもまだ  $\text{SiO}_2$ -FeO 液相の生成には至らない、(高い  $[\text{Mn}]$  の共同作用があれば液相の生成は可能になる) 爐床  $\text{SiO}_2$  の作用は既に「鑛石期」中に可能になる、これによると  $[\text{Si}]$  の増加率よりも  $[\text{FeO}]'$  の増加率の方が遙かに大である、この  $[\text{FeO}]'$  の増大を  $[\text{C}]$  が CO 生成によつて喰ひ止めるならば  $[\text{Si}]$  は大きい値になり、熔滓へ移つて  $\text{SiO}_2$  となることのできる (Mn と同じ Si の觸媒作用)  $[\text{C}]$  は熔鋼の内部でよりも寧ろ爐床の表面で CO を生成して沸騰を引き起すだろう、しかし CO 生成のためには  $[\text{C}] \times [\text{O}]$  の積は Vacher-Hamilton の式で制限されるから、沸騰の強さは  $[\text{C}]$  が爐床面に向つて移動する速さによつて支配される。

上述のように「仕上期」の  $[\text{C}]$  は單に熔滓からの FeO の直接の流入だけでなく、熔滓から MnO の流入熔滓及び爐床からの  $\text{SiO}_2$  の流入による熔鋼中の酸素の絶え間ない増加を CO の生成によつて喰ひ止めているが、これに伴つて起る  $[\text{Si}]$ ,  $[\text{Mn}]$  の増加の大部分は熔滓に入つて當量の Fe を熔鋼に還すから結局熔滓中の  $(\text{FeO})$  は自身直接熔鋼に移つて減少する以外に Si や

Mn の「觸媒作用」によつても減少するのである。これから判る通り熔滓中の (FeO) を下げただけでは熔鋼の「酸化」は防げるものでなく、熔滓の MnO や爐床の珪砂を何とか考えねばならないことが明かである。

### § VIII. 鑛石と熔鋼との相互作用

鑛石は熔鋼と接してその表面は液化し同時に Fe や O の還元を受けるから、そこには Fe, SiO<sub>2</sub> の飽和した、SiO<sub>2</sub>-FeO 液相膜が出来ると考えられる。そうするとこれを容量の小さい熔滓と見なして、上述のような考察を適用することができる。勿論この熔滓によつて起る表面附近の [Si], [Mn] の減少は既成熔滓によるよりも著しいことが推論できるが、その部分は全熔鋼から見れば甚だ小さい容積に限られているので、鑛石の多量を長時間に亘つて作用させた時に初めて全熔鋼にその影響が認められる。事實「鑛石終」においても [Si], [Mn] は既成熔滓の作用による極小値 (第1, 2表 MnⅡ式, SiⅡ式の欄) にも達していない、しかし鑛石の作用は続けられさえすれば [Si], [Mn] は零まで減少させる能力をもつものである。

### § IX. 熔鋼よりの新相生成

熔鋼中の [C] と [O] とから CO という新しい氣相が生成されるように、[Si], [Mn] が大きい時には新しい酸化物の新液相が滴となつて熔鋼中に発生することができる。この新液相は一般に FeO を含んだ MnO と SiO<sub>2</sub> との溶液であるから Si や Mn が共存しない時には單獨では液相を生成し得ないような場合でも共存のおかげで新相が出来るのである。この新相を容量の小さい熔滓と見て上述のような考察をするために [FeO]', [Mn] 及び [FeO]', [Si] につき次の領域を定める。

MnⅠ域では [Mn][FeO]' は  $(\Sigma \text{MnO})$  が  $100 - (\Sigma \text{FeO})$  以上である新相を作りうる。

MnⅡ域では [Mn][FeO]' は  $(\Sigma \text{MnO})$  が  $100 - (\Sigma \text{FeO})$  から  $S - (\Sigma \text{FeO})$  迄の範囲にある新相を作りうる。S は  $(\Sigma \text{SiO}_2)$  の飽和値で 50 前後である。

MnⅢ域では [Mn][FeO]' はⅡ域の下限以下

SiⅠ域では [Si][FeO]<sup>12</sup> は固體 SiO<sub>2</sub> を析出しうる。

SiⅡ域では [Si][FeO]<sup>12</sup> は固體 SiO<sub>2</sub> を析出し得ないで、 $(\Sigma \text{SiO}_2)$  は S と O との間にあるような新相を生成しうる。

以上の諸領域が熔滓内で種々の組合せになつている時新相生成の進行の有無を次に述べる。

[MnⅠ, SiⅠ]: Mn 及び Si 兩反應は必然的相互關係なく、新相を生成し乍ら相前後してⅡ域に移れる。

[MnⅠ, SiⅡ]: Si 反應は Mn 反應の助けにより [Si] = O 迄、Mn 反應は獨自でⅡ域へ新相を生成し乍ら進める。

MnⅡ, SiⅠ]: Mn 反應は Si 反應の助けによりⅡ域の終り迄、Si 反應は獨自でⅡ域へ新相を生成し乍ら進める。

[MnⅡ, SiⅡ]: 新相の生成は

$$(\Sigma \text{MnO}) + (\Sigma \text{SiO}_2) + (\Sigma \text{FeO}) > 100$$

の條件が充されなくなる迄進める。

故に Mn 反應は  $(\Sigma \text{SiO}_2)$  の小大によつて「極く僅か進んで止る」ところから「殆どⅡ域の終り迄進める」ところまでである。

Si 反應は  $(\Sigma \text{MnO})$  の小大によつて「極く僅か進んで止る」ところから「殆ど [S] = O 迄進める」ところまでである。

いずれにしても Mn 反應は新相生成によつてⅢ域に入ることは不可能である。

[MnⅢ, SiⅠ]: Si 反應だけⅠ域の終り迄固體 SiO<sub>2</sub> を析出し乍ら進める。

[MnⅢ, SiⅡ]: 新相生成不可能

新相生成の進行經過は [Mn], [Si], [FeO]' の大きさや反應速度の大小によつて決定されるところの一連の上記領域組合せによつて與えられる。新相の組成は兩反應の速度關係の考察によつて決定される。

計算によると「熔落」及び「鑛石終」に於ける Mn 及び Si の領域は下表の通りであつて、熔落直後において

	Mn	Si
熔落	Ⅱ	Ⅰ
鑛石終	Ⅲ	Ⅱ

は新相生成が進んでいるが、「鑛石期」中に (MnⅡ, SiⅡ) の組合せとなり、新相の生成は停つている。Mn 反應がⅢ域に入ることができたのは鑛石や熔滓等外部からの作用のためである。

### § X. 結 言

以上熔鋼と熔滓、爐床、鑛石、新相との間の作用を一つの見地から考察した。この試みは未熟であり多くの訂正と補足を必要とすると思う。後報において一層完全なものにする積りである。

1948年1月10日

京都大學理學部化學教室無機化學研究室  
扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部研究課

## 脚 註

- 1) 後で判るように全反應平衡が悉く同時に成立していることが必ずしも必要でない。3價の Fe 等については後報で述べる。
- 2) H. Schenck: Pysikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, 第 II 卷 4 頁以下これ等の量を示す數値に % を付けることを省略する。又便宜上例えば [Mn], (MnO) を「熔鋼中の Mn」, 「熔滓中の MnO」の意に使うこともある。
- 3) これらの恒數は多くの關係で結ばれておつて、悉

くが獨立ではない。

- 4) その電氣化學的測定については、大中都四郎: 鐵と鋼第 30 年, 第 3 號, 67 頁 (第 2 報未公表) 參照
- 5) (MnO) や (SiO<sub>2</sub>) がこの尺度として不適當なことは必ず判ることである。
- 6) こゝに  $[\text{FeO}]' = [\text{FeO}] \times 72/16 = [\text{FeO}] (1 + k_1/[\text{Fe}] \times 72/16)$  である, 但し 16, 27 は O, FeO の原分子量である。以後分析値 (ΣO) に 72/16 を乗じて得た値を  $[\text{FeO}]'$  をもつて示し [O], [Fe] に平衡する  $[\text{FeO}]$  と區別する。 (昭和 23 年 8 月密稿)

## 電氣爐に依るリムド鋼製法に關して

(昭和 23 年 4 月本會講演大會講演)

深堀佐市\*・高雄 茂\*・小室高雄\*

ON THE RIMMED INGOT MAKING By HÉROULT FURNACE  
USING THE REDUCING SLAG.

Saichi Fukabori, Sigeru Takao & Takao Komuro.

## Synopsis:

We have successfully made rimmed ingot by Héroult furnace, using the reducing slag, which is proper to electric furnace, instead of the oxydizing slag proper to open hearth process.

## Advantages of this method;—

1. Higher stability of the process.
2. Far better yield of Fe-Mn.
3. Higher availability of bad scrap.
4. Good quality of product.

we think that this method has the good prospect to be the best way to make sound semi-killed ingot without using Fe-Si or Al, and therefore we have a vague idea that this may be able to cultivate the new field of rimmed ingot unknown to open hearth.

## 1. 緒 論

終戦後、電氣爐に依つて普通鋼を作るようになったので、普通鋼の中の鋼板用鋼としてリムド鋼を電氣爐で作るといふ事態が起つて來た。

リムド鋼を電氣爐で作るには、

- a. 酸化精鍊
- b. 還元精鍊

が考へられる。酸化精鍊とは、平爐の精鍊法で、酸化スラグで精鍊するのであり、還元精鍊とは、電氣爐に特有な還元スラグで精鍊するのである。

昔から、リムド鋼には或る程度の酸化鐵が必要であると云はれてゐるので、電氣爐でリムド鋼を作るには、平爐と同じ様に酸化精鍊をすることが常識のように考へられてゐる。

併し、リムド鋼に酸化鐵が果して必要なのであらうか? 著者等は、酸化鐵の存在は、リムド鋼の附帶事情ではあるが、決して必要條件でないと考へてゐる。何故なら、鐵には如何なる場合も、酸化鐵は少ない程よいからである。唯リムド鋼の場合は、鎮靜氣味になつて、氣

\* 關東製鋼株式會社澁川工場